

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 4

Contribution à l'Étude
de l'Adsorption de l'Iode en solutions organiques
et à l'Étude
des Adsorbats d'Iode

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris (PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1936

PAR

Marcel PÉRONNET

Pharmacien-Capitaine

Licencié ès Sciences

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

Lauréat de la Société de Pharmacie de Paris

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1936

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 4

Contribution à l'Étude de l'Adsorption de l'Iode en solutions organiques et à l'Étude des Adsorbats d'Iode

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris (PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1936

PAR

Marcel PÉRONNET

Pharmacien-Capitaine

Licencié ès Sciences

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

Lauréat de la Société de Pharmacie de Paris

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1936

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I. et DELÉPINE, O. ✱, ☉ I, membres de l'Institut,
et GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ A.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., <i>agré</i> gé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I. : <i>agré</i> gés, chargés des Travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ✱, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. : <i>agré</i> gés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A MA FEMME

A MA FILLE

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

*Je dédie ce modeste travail, témoignage
de ma grande affection.*

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR P. LEBEAU

De la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

Hommage très respectueux et reconnaissant.

A MES CHEFS

A MES MAITRES

Témoignage de fervent attachement.

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de M. le Professeur P. LEBEAU. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes remerciements les plus sincères pour l'accueil si bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire de la Faculté de Pharmacie de Paris, ainsi que pour les conseils précieux qu'il m'a toujours prodigués. C'est un grand honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette thèse : qu'il veuille bien croire à ma profonde reconnaissance et à mon entier dévouement.

Je prie M. le Professeur FABRE et M. le Professeur agrégé BEDEL, qui ont bien voulu accepter d'être membres du jury de cette thèse, d'agréer mes vifs remerciements.

Contribution à l'Étude de l'Adsorption de l'Iode en solutions organiques et à l'Étude des Adsorbats d'Iode

INTRODUCTION

Définitions.

« Il y a ADSORPTION quand une substance, *gazeuse* ou *dissoute*, va se fixer sur une autre substance *solide* sans qu'il y ait ni réaction chimique évidente, ni dissolution proprement dite (1). »

Le phénomène de l'adsorption en solution est suffisamment connu pour que nous ne nous attardions pas à le décrire. Rappelons simplement que, si on immerge un corps insoluble (en particulier un *charbon actif*) dans une solution, la concentration du corps dissous diminue par suite de la fixation d'une partie de celui-ci sur le corps introduit qui prend le nom d'ADSORBANT. Ce phénomène se traduit par une *condensation à la surface* de l'adsorbant et, par suite, son intensité varie en raison directe du développement de cette surface (2). La distinction entre

(1) J. DUCLAUX, *Les colloïdes*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1922.

(2) On sait que l'activation des charbons a pour but précisément d'augmenter leur surface spécifique par unité de poids ou de volume.

· ADSORPTION et ABSORPTION est théoriquement très nette : dans le premier cas la substance fixée reste à la surface du support, dans le second cas elle pénètre à l'intérieur de ses pores à la suite, souvent, de réactions chimiques.

On appelle ADSORPT le corps qui subit l'adsorption. La propriété que possède l'adsorbant de retenir l'adsorpt, sous l'action des facteurs dits de DÉSORPTION, porte le nom de RÉTENTION ; enfin la dénomination ADSORBAT est réservée au produit obtenu en faisant adsorber une substance médicamenteuse à du charbon.

APERÇU HISTORIQUE DE LA QUESTION

L'étude de l'adsorption, par les charbons actifs, aussi bien des gaz et des vapeurs que des corps en solutions a, depuis plus d'un siècle et surtout ces dernières années, tenté une foule de chercheurs, les uns s'attachant *au côté théorique* de la question (1) (théories chimique, thermodynamique, ionique, structure et propriétés des surfaces adsorbantes, énergie d'adsorption, etc.), les autres s'intéressant au *côté pratique*.

L'examen des différentes applications des charbons actifs, soit dans l'industrie (teinturerie, décoloration des sucres, récupération des solvants volatils, débenzolage du gaz d'éclairage, assainissement de

(1) Les différentes théories relatives à l'adsorption ont été rassemblées dans un intéressant ouvrage de E. HUCKEL : *Adsorption und Kapillarkondensation*. Akadem. Verlag. Leipzig, 1928.

l'atmosphère, épuration des eaux résiduaires, traitement des vins, etc...), soit en thérapeutique (charbon seul ou chargé de substances médicamenteuses), soit enfin, depuis la guerre, au point de vue défense nationale (utilisation pour la confection des masques contre les agressifs chimiques), montre quel intérêt, toujours croissant, présente ce problème. Malgré le nombre considérable de publications sur ce sujet, le mécanisme de l'adsorption demeure encore obscur et nous sommes encore loin de connaître tous les facteurs qui régissent le phénomène, ce qui prouve sa complexité.

Toutefois on est parvenu à énoncer quelques règles générales.

Loi de Freundlich.

Une des principales a été énoncée par FREUNDLICH, dès 1906 (1). Comme, au cours de ce travail, il sera souvent fait état de cette règle, nous allons l'énoncer dès maintenant :

Dans un système formé d'un corps adsorbant et d'une substance à adsorber, il se produit un état d'équilibre. La quantité de substance fixée sur l'adsorbant et celle qui reste en solution sont liées par la formule exponentielle

$$a = \beta C^{1/n}$$

dans laquelle :

(1) H. FREUNDLICH, *Zeit. phys. Chem.*, 1906, **57**, 385.

a est la quantité de substance fixée par gramme d'adsorbant (on l'exprime en millimolécules).

C la concentration d'équilibre, mesurée après adsorption et exprimée en molécules-grammes par litre.

β et $1/n$ deux constantes (d'ailleurs variables avec la nature de l'adsorbant, de l'adsorpt et du solvant employés). $\beta > 0$ est un facteur de proportionnalité, et $1/n$ un exposant toujours compris entre 0 et 1. (S'il devenait égal à 1, on se trouverait dans le cas d'une solution.)

L'examen de cette formule (qui n'est valable que pour les solutions suffisamment étendues) fait ressortir que :

1° a est d'autant plus grand que C et β sont plus grands et $1/n$ plus petit (n est généralement compris entre 2 et 10) ;

2° Pour chaque concentration, l'adsorption est un phénomène *limité* ;

3° Le pourcentage d'adsorption est d'autant plus important que la concentration du corps adsorbable est plus faible ;

4° Il n'y a pas de proportionnalité entre la quantité d'adsorbant et la quantité de substance adsorbée ;

5° La courbe représentative, obtenue en portant en abscisses les concentrations C et en ordonnées les quantités adsorbées a , est une branche de courbe située dans la région des ordonnées et des abscisses positives et tangente, à l'origine, à l'axe des ordonnées. Cette courbe porte le nom *d'isotherme d'adsorption* ;

6° Dans sa forme logarithmique, cette équation

se représente graphiquement par une portion de droite. On a, en effet :

$$\log a = \log \beta + 1/n \log C$$

équation caractéristique d'une droite qui, dans ce cas, s'appelle : *isotherme logarithmique d'adsorption*. Son coefficient angulaire est $1/n$; quant à $\log \beta$, il

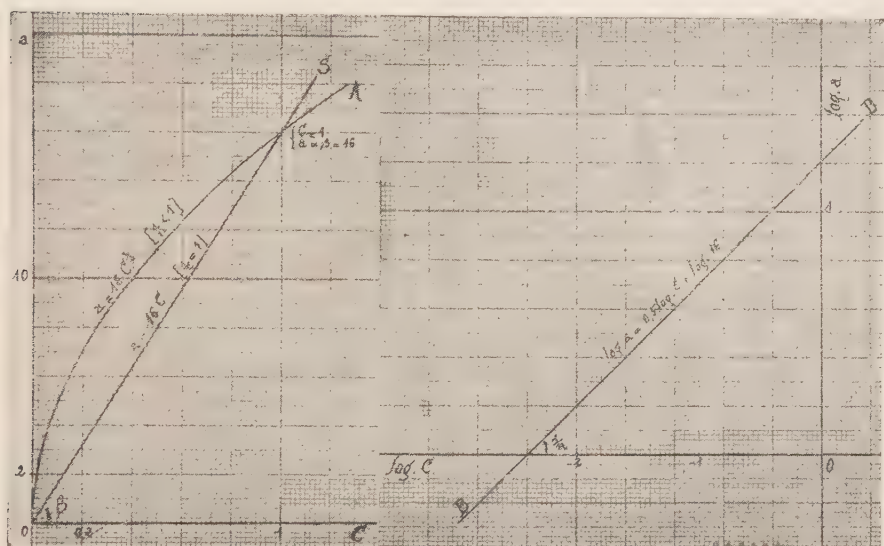


FIGURE 1.

représente la distance de l'origine au point d'intersection de la droite considérée avec l'axe des $\log a$.

La figure 1 représente, en OA, une isotherme d'adsorption (cas où $\beta = 16$ et $n = 2$), en OS la droite qui représenterait la simple solution ($1/n = 1$) et en BD l'isotherme logarithmique d'adsorption relative au même cas où $\beta = 16$ et $n = 2$.

Par conséquent, le fait que, dans sa forme logarithmique, la courbe représentative de l'équation de Freundlich est voisine d'une droite, est une preuve de la bonne application de cette règle. Il ne faut pas s'attendre, en effet, à ce que la courbe tracée, d'après les résultats expérimentaux, soit rigoureusement une droite. On opérera alors ainsi, afin de pouvoir évaluer les constantes $\log \beta$ (d'où β) et $1/n$: les p points expérimentaux reliés deux à deux consécutivement fournissent $(p - 1)$ droites, donc $(p - 1)$ valeurs pour $1/n$ et $\log \beta$. Il suffit de prendre les moyennes arithmétiques de ces valeurs pour avoir $\log \beta$ et $1/n$, éléments suffisants pour tracer la droite réelle d'adsorption.

Depuis 1906, de nouvelles formules ont été proposées, en particulier par POLANYI (1), LANGMUIR (2), PERRIN (3), BANCELIN (4), CHAKRAVARTI et DHAR (5), etc...

Le but de notre travail n'est pas de faire une étude critique des diverses théories relatives au mécanisme de l'adsorption, non plus que de discuter la valeur des différentes formules proposées pour concrétiser le phénomène ; nous avons recherché seulement si, dans les cas envisagés, la formule clas-

(1) M. POLANYI, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* (1914), **16**, 1012 ; *idem.* (1916), **18**, 55 ; *Zeit. f. Elek. Chem.* (1920), **26**, 371.

(2) I. LANGMUIR, *Journ. am. Chem. Soc.* (1916), **38**, 2221 ; *idem.* (1917), **39**, 1848 ; *idem.* (1918), **40**, 1361 ; *Journ. Chem. Phys.* (1933), **1**, 3 et 120.

(3) J. PERRIN, *Journ. Chim. Phys.* (1923), **20**, 508.

(4) J. BANCELIN, *Journ. Chim. Phys.* (1925), **22**, 518.

(5) M. N. CHAKRAVARTI et N. R. DHAR, *Koll. Zeit.* (1928), **45**, 12.

sique de Freundlich (dont l'emploi est très commode parce qu'elle conduit à des calculs faciles, par logarithmes) est vérifiée.

Dans ces conditions, donc, nous avons laissé de côté l'étude analytique, même sommaire, des publications ayant trait à l'adsorption en général, pour nous limiter à celles concernant le cas particulier de la fixation, par le charbon actif, de *l'iode uniquement au sein de solvants organiques purs, ou en mélanges*.

**Historique de la fixation,
par le charbon, de l'iode en solution
dans les liquides organiques (1).**

A vrai dire, le nombre des travaux sur ce sujet, malgré tout assez restreint, est encore important, car, en raison de la facilité de son dosage (ce qui augmente l'exactitude des résultats), l'iode a été maintes fois utilisé dans les études sur l'adsorption et notamment pour la détermination du pouvoir adsorbant des charbons (en particulier des charbons employés aux usages médicaux) (2).

Les premières recherches à signaler sont celles de SCHMIDT (3) qui, dès 1894, avait déjà étudié succinctement la fixation de l'iode, en solution alcoo-

(1) Tous les auteurs sont d'accord pour admettre que la règle de FREUNDLICH ne s'applique pas au cas de la fixation de l'iode en solution aqueuse iodurée.

(2) P. SURUN, *Thèse Fac. Pharmacie*. Paris, 1926.

(3) G. C. SCHMIDT, *Zeit. phys. Chem.* (1894), **15**, 56.

lique et benzénique, par le charbon animal et le charbon de sang.

Un mémoire plus important de DAVIS (1) parut en 1907 ; cet auteur, expérimentant sur l'iode en solution dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le benzène et le toluène et sur du charbon de sucre, du charbon animal et du charbon de noix de coco, arrive aux conclusions suivantes :

1^o La fixation de l'iode par le charbon croît indéfiniment avec le temps, et, par suite, la formule de Freundlich ne représente pas le phénomène d'une manière satisfaisante.

2^o Il ne peut y avoir aucune relation entre l'adsorption et la solubilité de l'iode dans les divers solvants considérés.

Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés, quelques années plus tard, dans un long travail de SCHMIDT (2) ; poursuivant les recherches qu'il avait entreprises longtemps auparavant (*loc. cit.*), il y adjoignit le charbon de sucre et envisagea cette fois des solutions d'iode dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et le chloroforme ; il proposa alors une nouvelle formule comme plus adéquate à la représentation de l'adsorption des corps dissous. SCHMIDT-WALTER (3) obtint des résultats semblables avec des solutions dans l'alcool méthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'hexane.

(1) O. C. M. DAVIS, *Journ. Chem. Soc.* (1907), **91**, 1666.

(2) G. C. SCHMIDT, *Zeit. phys. Chem.* (1910), **74**, 689.

(3) D. SCHMIDT-WALTER, *Koll. Zeit.* (1914), **14**, 242.

Les résultats de DAVIS et SCHMIDT ont été infirmés, en 1920, par LUNDELIUS (1) qui, lui, vérifie la bonne application de la règle de Freundlich dans le cas de l'iode en solution dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

En outre, cet auteur estime qu'il doit exister une relation entre adsorption et solubilité de l'iode.

Au contraire, FIRTH et ses collaborateurs, dans les années qui suivirent, trouvèrent, en accord avec DAVIS et SCHMIDT, que l'adsorption de l'iode, en solution chloroformique ou benzénique, n'est pas un phénomène rapidement limité (2) (expériences sur des durées de quelques minutes à 7 jours et même 6 mois). Ils utilisèrent, en outre, l'iode en solution chloroformique pour la détermination comparative du pouvoir adsorbant d'un certain nombre d'échantillons de charbon de provenances diverses — hydrates de carbone (3), hydrocarbures, CO^2 , etc... (4) — dans le dessein de saisir une relation entre l'activité du charbon et la complexité moléculaire du composé carboné ayant servi de base à sa préparation. Ces auteurs constatent que leurs charbons diffèrent beaucoup au point de vue activité, mais ils ne peuvent mettre en évidence la relation qu'ils cherchaient.

(1) E. F. LUNDELIUS, *Koll. Zeit.* (1920), **26**, 145.

(2) J. B. FIRTH, *Trans. Faraday Soc.* (1921), **16**, 434 ; J. B. FIRTH et F. S. WATSON, *Journ. Chem. Soc.* (1923), **123**, 1219.

(3) J. B. FIRTH, *Journ. Chem. Soc.* (1923), **123**, 323.

(4) J. B. FIRTH, W. FARMER et J. HIGSON, *Journ. Chem. Soc.* (1924), **125**, 488.

Un peu plus tard, WEISSENBERGER et ses collaborateurs, étudiant l'adsorption de l'iode en *milieux visqueux*, employèrent successivement comme solvants le glycérol et le cyclohexanol (1), les méthylcyclohexanol *o*, *m*, *p*, l'acide oléique et l'acide lactique (2) et montrèrent, d'une part, que l'adsorption, dans ces milieux, est un phénomène rapidement limité (30 minutes) et, d'autre part, qu'il existe une relation entre la quantité de corps adsorbée et la viscosité du milieu.

En 1925, BERL et WACHENDORFF (3), voulant déterminer le rôle de la nature chimique du solvant, utilisèrent des solutions d'iode dans l'iodure de potassium aqueux et dans le toluène. Ils constatèrent que le charbon, corps hydrophobe, adsorbe mieux dans l'eau que dans les solvants organiques et établirent une relation grossière entre adsorption et chaleur dégagée par action de l'adsorbant sur le solvant.

L'année suivante, SYRKIN et BERNSTEIN (4), à l'aide de solutions d'iode dans l'alcool méthylique, l'acétate d'éthyle et le benzène, exprimèrent une relation entre adsorption et constante diélectrique du

(1) G. WEISSENBERGER et E. WALDMANN, *Monatsh. f. Chem.* (1924), **46**, 393 ; G. WEISSENBERGER et S. FRANKEL, *Koll. Zeit.* (1927), **41**, 14.

(2) G. WEISSENBERGER, S. BAUMGARTEN et R. HENCKE, *Monatsh. f. Chem.* (1925), **46**, 679.

(3) E. BERL et E. WACHENDORFF, *Koll. Zeit.* (1925), **36**, 36 (Supplément Zsigmondy).

(4) J. SYRKIN et L. BERNSTEIN, *Zeit. anorg. allg. Chem.* (1926), **152**, 105.

solvant. Si leurs essais s'échelonnent dans le temps, ils ne prennent cependant pas position quant à la règle de Freundlich, pas plus que PEARCE PAGE (1) qui employait une solution benzénique d'iode pour étudier l'activation du charbon de bois par oxydation progressive au moyen d'un courant lent d'oxygène et d'azote, en proportions variables, et à diverses températures. Il trouve que le phénomène n'est pas rapidement limité. Tel n'est pas l'avis de NEKRASSOW (2), ni celui de TRIVIDIC. Dans un très intéressant travail (3); ce dernier auteur, étudiant la fixation de l'iode au sein d'un grand nombre de solvants organiques et de leurs mélanges binaires (alcools, carbures chlorés saturés, carbures aromatiques, etc...), conclut que, dans tous les cas envisagés, la fixation de l'halogène est rapidement terminée et qu'elle se fait conformément à la règle de Freundlich, faits en désaccord avec les observations antérieures de DAVIS, SCHMIDT, FIRTH, mais en accord avec celles de LUNDELIUS et de WEISSENBARGER. Il signale, en outre, quelques relations entre les quantités d'iode fixées et les poids moléculaires, densités, etc..., des solvants utilisés.

Enfin, quelques années plus tard, DUBININ (4), étudiant l'influence de la température d'activation,

(1) A. BR. PEARCE PAGE, *Journ. Chem. Soc.* (1927), **2**, 1476.

(2) B. NEKRASSOW, *Zeit. phys. Chem.* (1928), **136**, 18.

(3) J. TRIVIDIC, *Thèse Fac. Pharmacie*, Paris, 1928 ; *C. R.* (1928), **186**, 865.

(4) M. DUBININ, *Zeit. phys. Chem.* (1929), **140**, 81 ; *idem.* (1930), **150**, 145 ; *idem.* (1931), **155**, 116.

de la structure cristalline des surfaces et de la porosité des charbons sur leurs propriétés adsorbantes, écrit que l'adsorption est un phénomène lent puisque l'équilibre n'est pas atteint en trente jours.

Si nous envisageons maintenant l'adsorption de l'iode dissous non plus dans les liquides organiques purs, mais dans leurs mélanges, les différents travaux, relativement récents, peuvent se résumer comme suit :

En 1920, SCHILOW et LEPIN (1), puis, en 1925, SCHILOW et PEWSNER (2), expérimentant sur l'iode en solution dans les mélanges binaires : eau-alcool, alcool-éther, alcool-toluène, toluène-éther, benzène-toluène, etc..., s'expriment en ces termes :

« On ne peut, *a priori*, déterminer quelle sera la relation entre les quantités adsorbées de corps dissous et la composition des mélanges de solvants, les courbes obtenues étant individuelles, spéciales pour chaque cas envisagé et passant, pour tous les mélanges ne comportant pas d'eau, par un minimum compris entre les valeurs des adsorptions dans les solvants purs constituants du mélange. »

En 1929, HERZ et LORENZ (3) aboutissent à des résultats comparables dans le cas des mélanges suivants : benzène-tétrachlorure de carbone, heptane-éther dipropylique, alcool-acide acétique.

(1) N. SCHILOW et L. LEPIN, *Zeit. phys. Chem.* (1920), **94**, 25.

(2) N. SCHILOW et S. PEWSNER, *Zeit. phys. Chem.* (1925), **118**, 361.

(3) W. HERZ et L. LORENZ, *Koll. Zeit.* (1929), **47**, 331.

Au contraire, TRIVIDIC, dans le travail cité plus haut, expérimentant sur des mélanges analogues, trouve dans tous les cas observés une régularité dans l'adsorption. Il existerait donc, contrairement à ce qu'avaient observé les auteurs précédents, une relation entre les quantités de substance adsorbées et la composition des mélanges de solvants.

De l'exposé chronologique de ces différents travaux, on peut déduire deux données :

1^o Les avis sont très partagés au sujet de l'application de la règle de Freundlich aux cas envisagés.

2^o L'adsorption est un phénomène *spécifique* qui dépend de la nature et des caractères à la fois de l'adsorbant, de l'adsorpt et du solvant. Si on a tenté maintes fois de saisir des relations entre ce phénomène et ces différents facteurs, on n'y est pas parvenu encore d'une manière absolument satisfaisante, aussi reste-t-il beaucoup à faire.

Nous nous efforcerons, au cours de la première partie de notre travail, de combler quelques lacunes, d'abord en vérifiant la loi de Freundlich pour les solvants considérés (dont certains n'ont pas encore été envisagés de ce point de vue), et ensuite en essayant de mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur le phénomène.

La deuxième partie de notre travail aura trait aux *adsorbats d'iode*. Si, comme on a pu le constater, l'étude de l'adsorption de l'iode a fait l'objet de recherches nombreuses, on s'est peu intéressé jus-

qu'ici aux produits de la réaction, presque tous les auteurs, après leur étude sur l'adsorption, laissant de côté les matériaux restés sur le filtre. Il faut cependant mentionner quelques études sur la désorption de l'iode des charbons iodés, par macération au moyen de solvants (en particulier chloroforme) (1), ou par action de la chaleur (2). Tout récemment, DEMOUGIN (3) a montré que, dans la couche d'adsorption, l'iode est liquide au-dessus de 114° (point de fusion de l'iode) et ne prend pas l'état cristallisé, même aux températures inférieures au point de fusion.

A notre connaissance, il n'y a pas eu jusqu'ici d'étude systématique des diverses réactions classiques de l'iode des adsorbats d'iode. Comment se comporte l'iode de ces adsorbats ? Sous quelle forme s'y trouve-t-il ? Il n'est pas évident, *a priori*, qu'il réagisse comme l'iode métalloïdique. Ces données permettraient pourtant l'utilisation rationnelle des adsorbats d'iode soit dans l'industrie (les charbons iodés ont été proposés par STOCK (4), puis par PIANKOFF (5) pour l'adsorption des vapeurs nocives, en particulier des vapeurs de mercure), soit dans un but thérapeutique, comme l'a déjà proposé BLUM (6), en 1928, etc...

(1) J. B. FIRTH et F. S. WATSON, *Journ. Chem. Soc.* (1923), **123**, 1219.

(2) W. PIANKOFF, *J. Chim. Appl. Russe* (1935), **8**, 238 ; L. H. REYERSON et A. E. CAMERON, *Journ. Phys. Chem.* (1935), **39**, 181.

(3) P. DEMOUGIN, *C. R.* (1935), **200**, 662.

(4) A. STOCK, *Zeit. anorg. allg. Chem.* (1934), **217**, 241.

(5) W. PIANKOFF, *J. Chim. Appl. Russe* (1935), **8**, 246.

(6) P. BLUM, *Bull. Acad. Med.* (1928), **99**, 119 ; *U. P.* (1928), **69**, 138.

C'est pour tenter de parfaire nos connaissances sur ce sujet que nous avons entrepris cette étude.

L'ensemble de nos recherches sera donc divisé, comme nous l'avons déjà dit, en deux parties principales et groupé dans les chapitres suivants :

PREMIÈRE PARTIE

Etude expérimentale de l'adsorption, par le charbon actif, de l'iode en solution dans quelques liquides organiques purs et dans quelques mélanges de ces liquides.

CHAPITRE I. — Description des produits utilisés. Mode opératoire suivi.

CHAPITRE II. — Cinétique de la fixation de l'iode au sein de chacun des solvants.

CHAPITRE III. — Vérification de la règle de Freundlich (isothermes logarithmiques d'adsorption). Adsorption et constitution chimique des solvants.

CHAPITRE IV. — Adsorption et solubilité de l'iode. Adsorption et coloration des solutions.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des adsorbats d'iode.

CHAPITRE I. — Préparation (poudre, granulé, granulé sucré).

CHAPITRE II. — A. — Propriétés. Densité, cendres, pouvoir de rétention (désorption sous l'influence d'agents physiques et chimiques).

B. — Conservation.

C. — Emplois possibles.

Ceci posé, nous allons aborder la partie expérimentale de nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Produits utilisés : caractéristiques et purification.

ADSORBANT.

Nous avons employé un CHARBON ACTIF VÉGÉTAL du commerce, provenant de la « Société anonyme de produits chimiques du Centre » (1). Ce charbon, *toujours employé sec* (dessiccation à l'étuve à 110°, jusqu'à poids constant), était conservé en flacons soigneusement bouchés et a été utilisé sous deux états de division :

une *poudre* passant le tamis 52 et refusée par le tamis 60 (ancienne désignation 140 et 160) ;

un *granulé* passant le tamis 3 et refusé par le tamis 6 (ancienne désignation 8 et 16).

Il répondait aux caractéristiques suivantes :

(1) Nous ignorons son mode de fabrication.

Densité apparente (1)	{	poudre	0,58
		granulé	0,51
Cendres			1,34 %
(Pourcentage relativement faible, donc charbon assez pur.)			
Réaction en milieu aqueux : neutre.			

ADSORPT.

Iode bisublimé « pur pour analyses », de la maison Prolabo. Ce produit, reconnu exempt de chlore et d'eau, a été utilisé sans traitement spécial.

SOLVANTS.

Tous les solvants utilisés étaient des produits commerciaux « purs » que nous avons repurifiés comme suit :

Méthanol (alcool méthylique, reconnu exempt d'acétone) : par distillation, en recueillant seulement la fraction qui correspond au point d'ébullition normal (66°).

Ethanol (alcool éthylique absolu) : nous avons fait usage du meilleur produit du commerce (titrant 99°) sans autre traitement.

Alcool à 95° : a été obtenu par dilution convenable de cet éthanol.

Propanol-2 (alcool isopropylique) : par distillation, en recueillant la portion qui passe entre 82 et 83° (point d'ébullition 82°5).

Ethylèneglycol (glycol ordinaire) : par distillation,

(1) Déterminée en pesant 100 cm³ de charbon tassé convenablement à niveau constant.

sous pression réduite, en recueillant ce qui passe à 109°, sous 25 mm. de mercure.

Glycérol : nous avons employé une glycérine bi-distillée, de densité 1,26 et titrant 30° B, sans autre purification.

Quant aux autres solvants : *chloroforme* et *bromoforme* (exempts d'alcool), *benzène*, *monochlorobenzène* et *monobromobenzène*, nous les avons d'abord desséchés plusieurs jours sur chlorure de calcium, puis fractionnés par distillation, en recueillant uniquement la portion moyenne.

Ajoutons que *l'iode n'avait aucune action chimique sur ces solvants, dans nos conditions opératoires* (les solutions sont, en effet, restées inaltérées pendant au moins un mois) (1).

Enfin, les *mélanges* dont nous nous sommes servis ont tous été préparés à partir de ces solvants purs.

Mode opératoire suivi.

Il est très simple. Dans toutes nos expériences, la quantité de corps adsorbant (toujours utilisé à

(1) Nous avons envisagé également l'emploi d'alcool propylique et d'alcool octylique secondaire. Ces deux solvants ont dû être abandonnés en raison précisément de leur action sur l'iode. Ainsi, le titre d'une solution 0,1N d'iode dans l'alcool propylique baisse de 20 % en 24 heures ; le titre d'une solution 0,1N dans l'alcool octylique baisse de 50 % pendant le même temps ; après trois mois tout l'iode a disparu. On constate avec l'alcool isopropylique un phénomène analogue, mais beaucoup plus lent : il faut environ 30 jours pour voir disparaître le quart de l'iode d'une solution 0,1N.

l'état sec) mise en jeu a été constante (0 gr. 25) ; seules les teneurs en iode des solutions ont varié. Nos déterminations ont porté sur des concentrations variant de 0,1 N à 0,005 N, les solutions étant rigoureusement titrées avant l'emploi. Toutes nos expériences ont été faites à la température du laboratoire, soit 18-19°.

Pour chaque manipulation, on pèse 0 gr. 250 de charbon dans un flacon jaune de 30 cm³ à fermeture émeri, puis on ajoute 25 cm³ de solution d'iode. Le flacon, bouché rapidement, est immédiatement soumis à une agitation énergique (1) (agitateur mécanique à secousses donnant environ 120 secousses à la minute) ; après des temps variant entre 5 minutes et plusieurs heures (pour les expériences de plus longue durée, l'agitation a été interrompue pendant la nuit), on sépare la liqueur de l'adsorbant par filtration (2) sur papier ou sur coton (il n'y a pas de différences notables entre ces deux procédés, car nous avons vérifié que papier-filtre ou coton n'adsorbent pas d'iode d'une manière appréciable). Toutefois, dans le cas des solvants à point d'ébullition bas (méthanol, chloroforme et mélanges, etc...), nous avons remplacé le mode de filtration courante

(1) Comme on sait, l'agitation continue joue un rôle important, surtout pour le charbon pulvérisé finement.

(2) Nous avons préféré la filtration à la centrifugation, pour séparer le liquide du solide, en raison de la difficulté de sédimentation des particules les plus fines qui seraient ainsi prélevées dans le liquide décanté et dont on doserait la substance adsorbée en même temps que celle restée en solution.

par le dispositif représenté figure 2, où les chances d'évaporation sont réduites au minimum ; l'appareil se compose d'un flacon A dans lequel s'effectuera l'adsorption, d'un tube-entonnoir B garni d'un tampon de coton et monté sur un récipient C

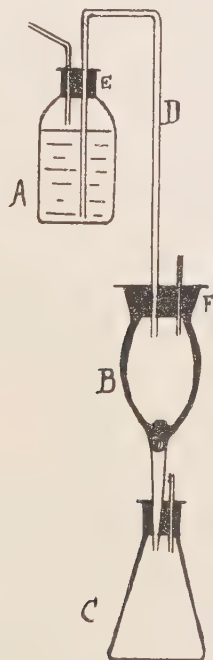


FIGURE 2.

destiné à recevoir le filtrat ; A et B sont reliés par un tube de verre recourbé D s'engageant dans deux bouchons de liège paraffinés E et F pourvus chacun d'un tube de verre effilé.

L'agitation terminée, on opérera ainsi : on enlève au flacon A son bouchon de verre et on le remplace

par le bouchon E (le tube de verre devra alors plonger jusqu'à proximité du fond du flacon A). Ceci fait, on établit une légère pression dans le flacon (par exemple en soufflant par le tube effilé du bouchon E). Le liquide contenu en A est alors siphonné en B, où il se débarrasse du charbon en suspension sur le tampon de coton, et la liqueur séparée est, en définitive, recueillie en C. (Les tubes effilés servent uniquement au passage de l'air nécessaire à la filtration.)

On détermine alors la quantité de substance restée en solution et, par différence, celle adsorbée (on rapporte en général au gramme d'adsorbant).

Cette détermination a été faite volumétriquement sur 2 fois 10 cm³ de filtrat, à l'aide de solutions titrées d'hyposulfite de sodium (0,05 N pour les solutions 0,1 N et 0,05 N ; 0,005 N pour les solutions 0,02 N, 0,01 N et 0,005 N), *sans indicateur de virage* (1).

Dans le cas du chloroforme, bromoformé, benzène et dérivés halogénés, non miscibles à l'eau, nous ajoutions, avant le dosage, une quantité suffisante d'alcool à 95^e, pour homogénéiser le mélange.

Dans le cas de l'éthylèneglycol et du glycérol nous ajoutions de l'eau distillée, pour diminuer la viscosité.

Notons également que les burettes dont nous nous sommes servis étaient vérifiées et qu'elles donnaient

(1) Certains solvants affectent, en effet, le virage à l'empois d'amidon.

100 gouttes au centimètre cube, ce qui, par suite, nous donnait une précision de $1/100 \text{ cm}^3$; enfin les lectures ont toujours été faites entre les mêmes limites.

CHAPITRE II

Cinétique de la fixation, par le charbon, de l'iode au sein des différents solvants purs ou en mélanges.

DAVIS, SCHMIDT, etc... admettent que la fixation de l'iode est très lente. Au contraire, d'autres auteurs et surtout TRIVIDIC ont montré que cette fixation est complète après agitation d'une demi-heure au maximum. Nous reprendrons, dans ce chapitre, l'étude de quelques solvants utilisés par ces différents chercheurs ; en outre, nous étendrons cette étude à certains autres solvants non encore envisagés de ce point de vue.

Notre mode opératoire a été constamment le même (celui décrit au chapitre précédent) ; nous avons utilisé le charbon en poudre (tamis 52/60) et en plus, dans le cas de l'alcool à 95°, le granulé (tamis 3/6), des solutions 0,1 N et 0,01 N et des temps d'agitation de 5 minutes, 15 minutes, 30 minutes, une heure, deux heures, six heures et 15 jours.

Nous rassemblons, dans le tableau I, les résultats de nos expériences.

Comme on le voit, les caractéristiques de l'adsorp-

tion sont les suivantes : pour les solutions, à quelque titre qu'elles soient, vitesse de fixation très grande à l'origine (en 5 minutes la presque totalité de la substance est déjà adsorbée) ; la vitesse décroît ensuite graduellement pour devenir très faible, ou même nulle, après 30 minutes, puis, dans tous les cas, nulle au bout d'une heure.

En accord avec les résultats de TRIVIDIC, *l'équilibre s'établit donc rapidement*, puisque la fixation de l'halogène est totale après *une heure d'agitation, au maximum*.

Pour certains liquides alcooliques, il survient pourtant, à la longue, quelques changements dans les concentrations finales observées après agitation d'une heure ; ceci est attribuable à l'action de l'iode sur ces solvants (action vraisemblablement catalysée par la présence du charbon actif) ainsi que le prouve la réaction légèrement acide de ces solutions après décoloration à l'hyposulfite.

TABLEAU I.

Nature des solvants		Concentra- tions ini- tiales en molécules- gr. par lit.	mgr. d'iode fixés par gr. de charbon sec (tamis 52/60), la durée d'agitation étant						
			5 min.	15 min.	30 min.	1 heure	2 h.	6 h.	15 jours
Méthanol	0,1 0,01	406,4 63,5	488,95 88,9	505,45 101,47	id. id.	id. id.	id. id.	510,54 104,01	
Ethanol	0,1 0,01	304,8 58,42	412,75 83,82	425,45 95,76	id. 96,39	id. id.	id. id.	427,9 id.	
Propanol-2.....	0,1 0,01	400,05 63,5	476,25 90,17	495,3 98,43	id. 99,06	id. id.	id. id.	Non fait en raison de l'ac- tion sur l'iode	
Ethylèneglycol	0,1 0,01	508 55,98	584,2 83,82	594,36 91,57	596,9 92,84	id. id.	id. id.	id. id.	
Glycérol	0,01	64,77	93,98	100,20	102,74	id.	id.	id.	
Chloroforme	0,1 0,01	411,48 76,2	501,65 101,6	510,54 116,84	id. id.	id. id.	id. id.	id. id.	
Bromoforme	0,1 0,01	241,3 63,5	355,6 93,98	381 100,33	id. 101,6	id. id.	id. id.	id. id.	
Benzène	0,1 0,01	215,9 73,66	342,9 104,14	365,76 110,61	id. id.	id. id.	id. id.	id. id.	
Monochlorobenzène	0,1 0,01	203,2 77,47	330,2 106,68	354,33 112,14	id. id.	id. id.	id. id.	id. id.	
Monobromobenzène	0,1 0,01	165,10 78,74	304,8 106,68	339,09 113,53	id. id.	id. id.	id. id.	id. id.	
Alcool à 95°.....	0,1 0,01	408,94 63,5	501,65 90,17	516,89 98,68	518,16 99,31	id. id.	id. id.	523,24 101,85	
(charbon tamis 3/6)	0,1	149,86	241,60	244,14	id.	id.			
Mélanges à parties égales en volumes	Ethanol-éthylèneglycol .	0,1	407,67	490,22	508	id.	id.	id.	id.
		0,01	57,15	83,82	94,11	94,74	id.	id.	id.
	Ethanol-glycérol	0,1	508	584,2	591,82	594,36	id.	id.	id.
		0,01	63,5	88,9	97,4	98,67	id.	id.	id.
	Ethanol-chloroforme ..	0,1	317,5	425,45	444,5	id.	id.	id.	id.
		0,01	64,77	93,98	100,07	id.	id.	id.	id.
	Ethanol-benzène	0,1	279,4	400,05	412,75	id.	id.	id.	id.
		0,01	64,77	91,44	99,06	id.	id.	id.	id.
	Chloroforme-benzène ...	0,1	307,07	412,75	439,42	id.	id.	id.	id.
		0,01	76,20	106,68	114,55	id.	id.	id.	id.
{	Ethanol-éthylèneglycol	0,1	444,6	546,1	562,61	id.	id.	id.	id.
		0,01	63,5	91,44	99,06	id.	id.	id.	id.

CHAPITRE III

Vérification de la règle de Freundlich.

Influence sur l'adsorption de la constitution chimique et des propriétés physiques du solvant.

Dans le chapitre précédent nous avons démontré que la fixation de l'iode, dans tous les solvants organiques et mélanges envisagés, est complète après une durée d'agitation de soixante minutes au maximum. Ce fait étant bien établi, nous avons alors étudié l'adsorption, par le charbon pulvérisé (tamis 52/60), de l'iode en solution, aux concentrations suivantes :

0,1 N — 0,05 N — 0,02 N — 0,01 N — 0,005 N

sauf toutefois pour le glycérol, où la faible solubilité de l'iode (voir chapitre IV) nous a contraints à utiliser des solutions plus diluées, savoir : 0,02 N — 0,0125 N — 0,01 N — 0,00625 N — 0,005 N, les durées d'agitation étant *limitées à une heure*, dans tous les cas.

Le chapitre que nous allons exposer comporte plusieurs parties correspondant aux différents groupes de solvants suivants :

- A. Alcools acycliques.
- B. Carbures halogénés saturés.
- C. Carbure aromatique et dérivés halogénés.
- D. Mélanges binaires et ternaire.

Tous ces solvants ont été rectifiés avant l'emploi, comme nous l'avons dit et leur action chimique sur l'halogène était nulle. Notre mode opératoire a été suivi sans aucun changement. Enfin, pour la commodité de la lecture, nos résultats sont groupés en tableaux dont l'interprétation et la discussion sont rendues plus aisées par l'emploi de la représentation graphique. (Nous avons utilisé le papier quadrillé millimétrique courant ; l'emploi du *quadrillé logarithmique* aurait pu nous éviter le calcul des logarithmes).

A. — *Adsorption de l'iode en solution dans quelques alcools acycliques.*

Les liquides étudiés répondaient aux constantes suivantes :

	Solvants	Formules	Poids moléculaires	Densités d_4^{19}	Points d'ébullition à pression normale
Monoalcools	Méthanol	$H-CH^2OH$	32	0,792	66°
	Ethanol	CH^3-CH^2OH	46	0,789	78°30
	Alcool à 95° (1)			0,804	78°17
	Propanol-2	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \diagup \\ CH^3 \end{array} > CHOH$	60	0,788	82°50
Dialcool	Ethylèneglycol	$\begin{array}{c} CH^2OH \\ \\ CH^2OH \\ \\ CH^2OH \end{array}$	62	1,110	197°30
Trialcool	Glycérol	$\begin{array}{c} CHOH \\ \\ CH^2OH \end{array}$	92	1,260	290° (altération)

(1) L'alcool à 95° constitue plutôt un mélange binaire de solvants; nous l'étudierons à cette place pour comparer les résultats qu'il donne à ceux fournis par l'éthanol (alcool absolu).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II qui donne les éléments nécessaires à la construction des courbes d'adsorption de l'iode, au sein des liquides étudiés (fig. 3).

Les conclusions suivantes en découlent :

1^o La quantité d'iode fixée par gramme de charbon est d'autant plus grande que la concentration initiale de la solution est plus élevée ; toutefois il n'y a aucune proportionnalité entre ces valeurs.

2^o Quel que soit l'alcool employé, l'isotherme logarithmique d'adsorption (obtenu en portant en abscisses les logarithmes des concentrations C et en ordonnées les $\log a$) est une droite ; *dans l'intervalle des concentrations envisagées*, le phénomène se passe donc conformément à la règle de FREUNDLICH.

3^o En rassemblant les courbes d'adsorption obtenues avec différents monoalcools, TRIVIDIC (*loc. cit.*) obtenait des droites concourantes. Nous n'avons pas pu vérifier ce résultat pour les 4 monoalcools choisis, le méthanol faisant nettement exception. Toutefois on peut remarquer que les droites « éthanol », « alcool à 95° » et « propanol » se coupent sensiblement en un même point de coordonnées logarithmiques : $\log C = -4,70$, $\log a = -1,565$ (1).

4^o En considérant les pourcentages d'adsorption (F) on remarque, d'une part, qu'ils sont d'au-

(1) Rappelons que cette étude n'a pu être complétée par l'emploi des alcools propylique et octylique en raison de l'action marquée de l'iode sur ces solvants.

tant plus élevés que la solution initiale est plus diluée, ceci pour chaque solvant, et, d'autre part, qu'ils peuvent s'ordonner ainsi :

- a) F éthanol < F alcool à 95°, sauf pour la dilution 0,005 N où ils sont égaux.
- b) F éthanol < F propanol-2 < F méthanol pour toutes les dilutions.
- c) F éthanol < F glycol < F glycérol jusqu'à 0,02 N inclus,

ce qui signifie que le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis de l'iode est plus élevé en milieu alcool à 95° qu'en milieu alcool absolu, sauf pour la plus faible concentration où ce pouvoir est le même ; que ce même pouvoir adsorbant est plus élevé en milieu propanol-2 qu'en milieu éthanol, mais en milieu méthanol il est plus élevé que dans ces deux précédents milieux. Ce fait est contraire aux observations de TRIVIDIC qui trouvait une progression très nette du pouvoir adsorbant du charbon lorsqu'on passe d'un alcool en C^n à un alcool en C^{n+1} . Nous trouvons ici que le méthanol fait exception à la règle, ce qui n'est pas fait pour surprendre puisque, dans la série des alcools gras, l'alcool méthylique a souvent des propriétés particulières.

Enfin, pour les concentrations 0,1 N — 0,05 N et 0,02 N, le pouvoir adsorbant du charbon est d'autant plus élevé que le nombre des fonctions alcools est lui-même plus élevé ; pour les plus faibles dilutions cette règle ne joue pas.

Solvants	Concentrations initiales en gr./litre	Concentrations initiales en mo- lécules- gr./litre	C. Concen- trations finales en mo- lécules- gr./litre	α . Millimo- lécules d'iode fixées par gr. de charbon	log C (1)	log α (1)	mgr. d'iode fixés par gr. de charbon	F. Pour- centages d'adsorp- tion	Constantes $1/n$ et β
Méthanol	12,7	0,1	0,0602	3,98	2,77960	0,59988	505,46	39,8	$1/n = 0,48883$ $\log \beta = 1,21563$ $\beta = 16,43$
	6,35	0,05	0,023	2,7	2,36173	0,43136	342,9	54	
	2,54	0,02	0,006	4,4	3,77815	0,14613	177,8	70	
	1,27	0,01	0,00201	0,799	3,30320	1,90255	101,475	79,9	
	0,635	0,005	0,00065	0,435	4,81291	1,63849	55,24	87	
Ethanol	12,7	0,1	0,0665	3,35	2,82282	0,52504	425,45	33,5	$1/n = 0,45081$ $\log \beta = 1,05750$ $\beta = 11,425$
	6,35	0,05	0,028	2,2	2,44716	0,34242	279,4	44	
	2,54	0,02	0,0072	4,28	3,85733	0,10721	162,56	64	
	1,27	0,01	0,00241	0,759	3,38202	1,88024	96,39	75,9	
	0,635	0,005	0,0007	0,43	4,84510	1,63347	54,61	86	
Alcool à 95°	12,7	0,1	0,0592	4,08	2,77232	0,61066	518,46	40,8	$1/n = 0,50705$ $\log \beta = 1,24216$ $\beta = 17,465$
	6,35	0,05	0,0235	2,65	2,37407	0,42325	336,55	53	
	2,54	0,02	0,0063	4,37	3,79934	0,13672	173,99	68,5	
	1,27	0,01	0,00218	0,782	3,33846	1,89321	99,31	78,2	
	0,635	0,005	0,0007	0,43	4,84510	1,63347	54,61	86	
Propanol-2	12,7	0,1	0,061	3,9	2,78533	0,59106	495,3	39	$1/n = 0,48720$ $\log \beta = 1,18151$ $\beta = 15,49$
	6,35	0,05	0,025	2,5	2,39794	0,39794	317,5	50	
	2,54	0,02	0,0068	4,32	3,83251	0,12057	167,64	66	
	1,27	0,01	0,0022	0,78	3,34242	1,89209	99,06	78	
	0,635	0,005	0,00067	0,433	4,82607	1,63649	54,99	86,6	
Ethylèneglycol	12,7	0,1	0,053	4,7	2,72428	0,67210	596,9	47	$1/n = 0,61397$ $\log \beta = 1,45256$ $\beta = 28,35$
	6,35	0,05	0,0217	2,83	2,33646	0,45179	359,41	56,6	
	2,54	0,02	0,007	4,31	3,84510	0,11394	165,4	65	
	1,27	0,01	0,00269	0,731	3,42975	1,86392	92,84	73,1	
	0,635	0,005	0,00097	0,403	4,98677	1,60531	51,48	80,6	
Glycérol	2,54	0,02	0,0052	4,48	3,71600	0,17026	187,96	74	$1/n = 0,64436$ $\log \beta = 1,64578$ $\beta = 44,235$
	1,5875	0,0125	0,00275	0,975	3,43933	1,98900	123,82	78	
	1,27	0,01	0,00191	0,809	3,28103	1,90795	102,74	80,9	
	0,79375	0,00625	0,00102	0,523	3,00860	1,71850	66,42	83,6	
	0,635	0,005	0,00075	0,425	4,87506	1,62839	53,97	85	

(1) Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

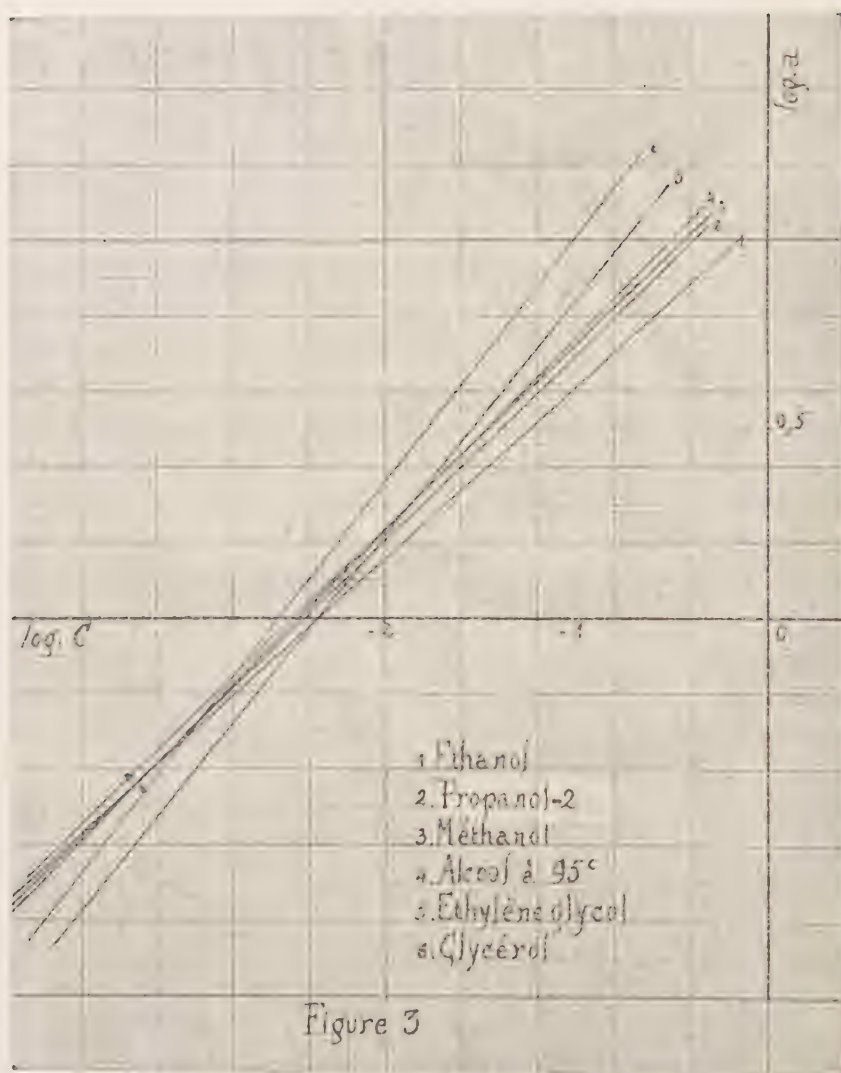


FIG. 3. — Isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode au sein de quelques alcools acycliques.

5° Il existe des relations certaines entre les pourcentages d'adsorption et les constantes physiques des solvants, malheureusement il ne nous a pas été possible de les traduire par des expressions simples.

B. — *Adsorption de l'iode en solution dans deux carbures halogénés saturés.*

Les deux liquides utilisés, avec leurs caractéristiques, sont donnés ci-après :

Solvants	Formules	Poids moléculaires	Densités d_4^{40}	Points d'ébullition à pression normale
Chloroforme.....	CHCl_3	119,5	1,489	61°2
Bromoforme.....	CHBr_3	253	2,89	147°

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau III et traduits graphiquement par les courbes 4 et 5 de la figure 4. Ils nous permettent de tirer les conclusions suivantes, semblables à celles obtenues dans le cas des alcools :

1° Quantités d'iode fixées par gramme d'adsorbant d'autant plus fortes que la concentration initiale est plus élevée, sans proportionnalité entre ces valeurs ;

2° Phénomène parfaitement régi par la règle de FREUNDLICH ;

3° Les deux isothermes logarithmiques d'adsorption se coupent en un point de coordonnées : $\log C = 3,055$, $\log a = 2,021$;

4° Les pourcentages d'adsorption (d'autant plus

TABLEAU III.

Solvants	Concentrations initiales en gr./litre	Concentrations initiales en molécules-gr./litre	C. Concentrations finales en molécules-gr./litre	α . Millimoles d'iode fixées par gr. de charbon	$\log C$ (1)	$\log \alpha$ (1)	mgr. d'iode fixés par gramme de charbon	F. Pourcentages d'adsorption	Constantes $1/n$ et β
Chloroforme	12,7	0,1	0,0598	4,02	2,77670	0,60423	510,54	40,2	$1/n = 0,33448$ $\log \beta = 0,99905$ $\beta = 9,978$
	6,35	0,05	0,0236	2,64	2,37291	0,42160	335,28	52,8	
	2,54	0,02	0,00405	1,555	3,60746	0,20276	202,56	79,75	
	1,27	0,01	0,0008	0,92	4,90309	1,96379	116,84	92	
	0,635	0,005	0,00011	0,489	4,04139	1,68931	62,10	97,8	
Bromoforme	12,7	0,1	0,07	3	2,84510	0,47712	381	30	$1/n = 0,36737$ $\log \beta = 0,89857$ $\beta = 7,917$
	6,35	0,05	0,029	2,1	2,46240	0,32222	266,7	42	
	2,54	0,02	0,00695	1,305	3,84198	0,11560	165,73	65,25	
	1,27	0,01	0,002	0,8	3,30403	1,90309	101,6	80	
	0,635	0,005	0,00042	0,458	4,62325	1,66087	58,16	91,6	
Benzène	12,7	0,1	0,0712	2,88	2,85248	0,45939	365,76	28,8	$1/n = 0,29574$ $\log \beta = 0,79672$ $\beta = 6,262$
	6,35	0,05	0,0285	2,15	2,45484	0,33244	273,05	43	
	2,54	0,02	0,00602	1,398	3,77960	0,14551	177,54	69,9	
	1,27	0,01	0,00129	0,871	3,11059	1,94002	110,61	87,1	
	0,635	0,005	0,00017	0,483	4,23045	1,68395	61,34	96,6	
Monochlorobenzène	12,7	0,1	0,0721	2,79	2,85794	0,44560	354,33	27,9	$1/n = 0,28333$ $\log \beta = 0,77147$ $\beta = 5,9085$
	6,35	0,05	0,0286	2,14	2,45637	0,33041	271,78	42,8	
	2,54	0,02	0,00602	1,398	3,77960	0,14551	177,54	69,9	
	1,27	0,01	0,00117	0,883	3,06819	1,94596	112,14	88,3	
	0,635	0,005	0,00015	0,485	4,17609	1,68574	61,59	97	
Monobromobenzène	12,7	0,1	0,0733	2,67	2,86510	0,42651	339,09	26,7	$1/n = 0,25699$ $\log \beta = 0,71515$ $\beta = 5,49$
	6,35	0,05	0,0294	2,06	2,46835	0,31387	261,62	44,2	
	2,54	0,02	0,00602	1,398	3,77960	0,14551	177,54	69,9	
	1,27	0,01	0,00106	0,894	3,02531	1,95134	113,53	89,4	
	0,635	0,005	0,0001	0,49	4,00000	1,69020	62,23	98	

(1) Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

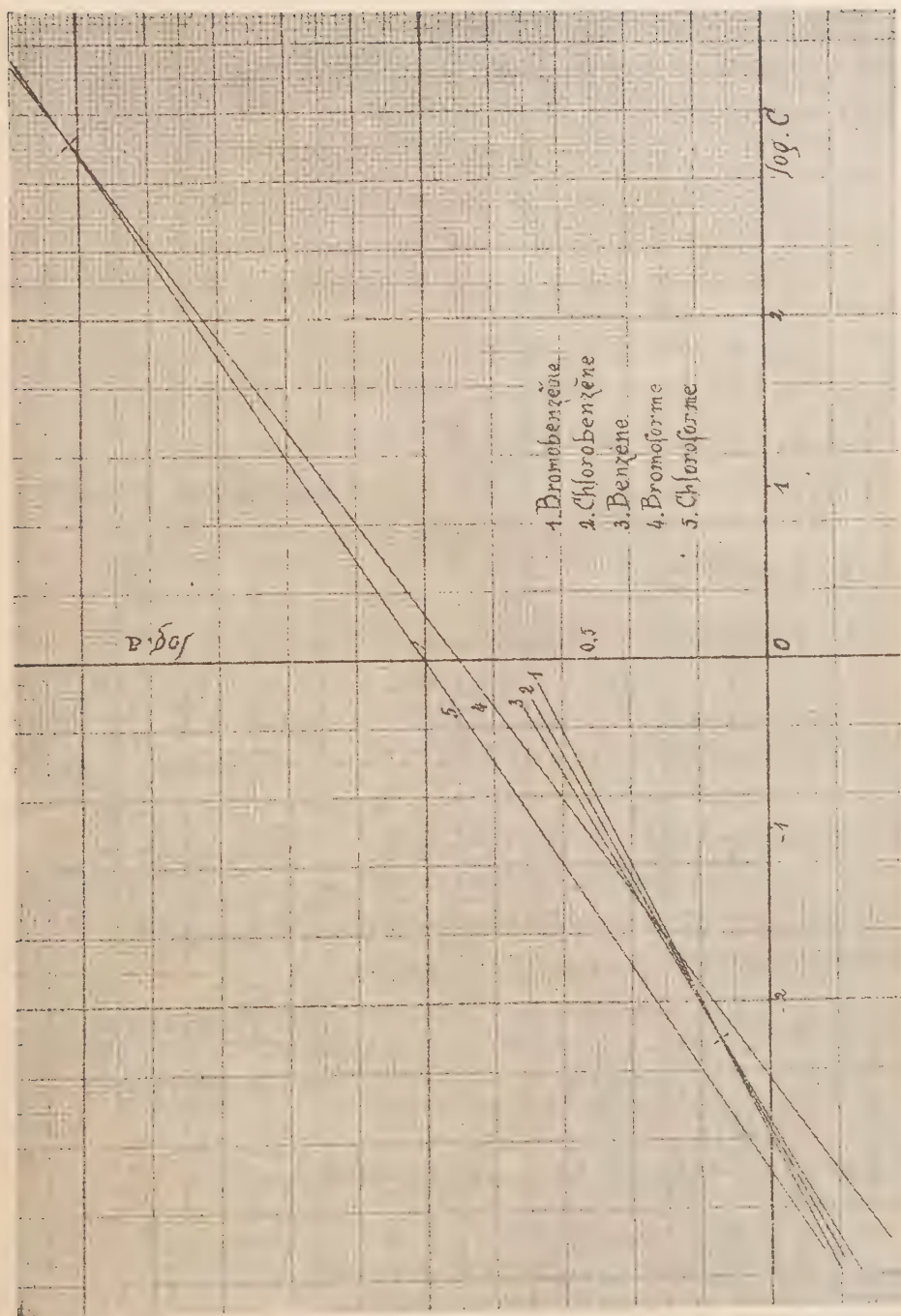


FIG. 1. — Isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode au sein des solvants : CHCl_3 , ClIBr^3 , C^{6116} , C^{6115}Cl , C^{6115}Br .

élevés que la solution est plus diluée) s'ordonnent ainsi :

. F bromoforme < F chloroforme

Tout se passe donc comme si la substitution du brome au chlore avait pour effet de diminuer le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis de l'iode.

C. — *Adsorption de l'iode en solution dans le benzène et ses dérivés halogénés.*

Nous avons utilisé les solvants suivants :

Solvants	Formules	Poids moléculaires	Densités d_4^{19}	Points d'ébullition à pression normale
Benzène	C^6H^6	78	0,879	80°2
Monochlorobenzène .	C^6H^5Cl	112,5	1,106	132°
Monobromobenzène .	C^6H^5Br	157	1,492	155°6

Les résultats de nos expériences sont groupés dans le tableau III et donnent lieu aux courbes 1, 2 et 3 représentées figure 4.

On voit que, tout comme dans les deux autres groupes de solvants envisagés précédemment, l'expression de FREUNDLICH s'applique en tous points.

Les pourcentages d'adsorption peuvent se classer ainsi :

F monobromobenzène < F monochlorobenzène < F benzène pour les solutions 0,1 N et 0,05 N.

F monobromobenzène = F monochlorobenzène = F benzène pour les solutions 0,02 N.

F benzène > F monochlorobenzène > F monobromobenzène pour les solutions 0,01 N et 0,005 N.

Il s'ensuit que la substitution du brome au chlore diminue le pouvoir adsorbant du charbon pour les

solutions 0,1N et 0,05N, mais au contraire l'augmente pour les solutions dix fois moins concentrées. Enfin, dans le cas de la dilution 0,02 N le pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'iode est identique au sein des trois solvants ; par suite les trois isothermes logarithmiques sont trois droites concourantes en un point de coordonnées : $\log C = \overline{3,7796}$, $\log a = 0,14551$ (ce point est précisément le point expérimental correspondant aux solutions 0,02 N : il est caractéristique du charbon mis en jeu, dans la série étudiée).

Pour terminer, disons que les relations certaines qui existent entre adsorption et propriétés physiques des solvants n'ont pas pu (comme dans les groupes précédents) être concrétisées par des expressions simples.

D. — *Adsorption de l'iode en solution dans quelques mélanges binaires et ternaire de solvants.*

Nous avons utilisé les systèmes suivants, comme milieux dissolvants :

Mélanges		cm ³ de constituants				
Binaires	{ Ethanol	25	50	75		
	{ Ethylèneglycol	75	50	25		
	{ Ethanol	25	50	75		
	{ Glycérol	75	50	25		
	{ Ethanol	1	2	5	10	50
	{ Chloroforme	99	98	95	90	50
	{ Ethanol	1	2	5	10	50
	{ Benzène	99	98	95	90	50
	{ Chloroforme	25	50	75		
	{ Benzène	75	50	25		
Ternaire	{ Ethanol	50				
	{ Ethylèneglycol	50				
	{ Glycérol	50				

Nous rassemblons dans les tableaux IV et V les résultats obtenus pour chaque système et dans les figures 5, 6 et 7 les courbes qui en dérivent. Ces tableaux et ces courbes montrent :

1^o Comme dans le cas des solvants purs, et aussi bien pour les mélanges binaires que ternaire, la règle de FREUNDLICH représente fidèlement le phénomène de l'adsorption de l'iode, dans l'intervalle de concentrations envisagées.

2^o Les courbes d'adsorption de l'iode dissous dans les mélanges binaires éthanol-glycol sont des droites comprises entre celles relatives aux solvants purs. De plus, ces droites passent par un point qui est précisément le point de concours des droites « éthanol » et « glycol ». Ce point, dont les coordonnées sont $\log C = 3,58$, $\log a = 1,97$ est donc caractéristique du charbon pour le système considéré.

Si nous portons en abscisses les différentes compositions du mélange de solvants et en ordonnées les valeurs des adsorptions correspondant à ces compositions, nous obtenons des droites pour chaque concentration envisagée (voir fig. 8).

3^o Des résultats absolument comparables sont obtenus pour les mélanges éthanol-glycérol et chloroforme-benzène (fig. 8).

Dans ces trois cas, les pourcentages d'adsorption calculés d'après la règle des mélanges sont conformes à ceux trouvés expérimentalement. Par conséquent, quand on mélange deux liquides pourvus de moment dipolaire (alcools) ou deux liquides non pour-

vus de moment dipolaire (chloroforme, benzène, etc.) le phénomène de l'adsorption est régulier.

4° Pour les mélanges éthanol-chloroforme ou éthanol-benzène (mélange d'un liquide polaire et d'un non polaire), il n'en est plus ainsi. Les courbes d'adsorption sont bien des droites comprises entre celles relatives aux solvants purs (avec toutefois un déplacement vers la droite « éthanol »), ces droites passent bien par un même point qui est précisément le point de concours des droites relatives aux solvants purs, mais, si nous portons en abscisses les différentes compositions des mélanges et en ordonnées les valeurs des adsorptions correspondant à ces compositions, nous obtenons, non plus des droites, mais des courbes qui tournent leur concavité vers les ordonnées positives pour les mélanges éthanol-chloroforme et pour les mélanges éthanol-benzène aux concentrations 0,02 N, 0,01 N, 0,005 N, vers les ordonnées négatives pour les mélanges éthanol-benzène aux concentrations 0,1 N et 0,05 N (voir fig. 9). L'adsorption dans ces mélanges est donc plus faible ou plus forte que celle que l'on trouverait, par le calcul, en appliquant la règle des mélanges (les différences vont jusqu'à 11 % (1)).

En somme, on peut dire que grossièrement *l'alcool prédomine dans le mélange de solvants*. Nous pensons attribuer ce fait aux différences d'état de l'iode dans

(1) On observe un minimum dans le premier cas parce que $F_{\text{éthanol}} < F_{\text{chloroforme}}$ et $F_{\text{éthanol}} < F_{\text{benzène}}$ pour les solutions 0,02N à 0,005N ; un maximum dans le deuxième cas parce que $F_{\text{éthanol}} > F_{\text{benzène}}$, pour les solutions 0,1N et 0,05N.

TABLEAU IV.

Solvants Mélanges en volumes	Concen- trations initiales en gr./litre	Concen- trations initiales en mo- lécules- gr./litre	C. Con- centra- tions finales en mo- lécules- gr./litre	α . Milli- moles cuculés d'iode fixés par gr. de charbon	$\log C$ (1)	$\log \alpha$ (1)	mgr. d'iode fixés par gr. de charbon	F. Pourcentages d'adsorption		Constantes $1/n$ et β
								Trouvés	Calculés	
Ethanol 25 cm ³ Ethyleneglycol .. 75 cm ³	12,7	0,1	0,057	4,3	2,75587	0,63347	546,1	43	44,075	$1/n = 0,56653$
	6,35	0,05	0,0231	2,69	2,36361	0,42975	341,63	53,8	53,45	
	2,54	0,02	0,007	1,3	3,84510	0,11394	165,1	65	64,75	$\log \beta = 1,34038$
	1,27	0,01	0,0026	0,74	3,41497	1,86923	93,98	74	73,8	
	0,635	0,005	0,0009	0,41	4,95424	1,61278	52,07	82	81,95	$\beta = 21,897$
Ethanol 50 cm ³ Ethyleneglycol .. 50 cm ³	12,7	0,1	0,06	4	2,77815	0,60206	508	40	40,25	$1/n = 0,53022$
	6,35	0,05	0,0245	2,55	2,38917	0,40654	323,85	51	50,3	
	2,54	0,02	0,0071	1,29	3,85126	0,11059	163,83	64,5	64,5	$\log \beta = 1,25181$
	1,27	0,01	0,00254	0,746	3,40483	1,87274	94,74	74,6	74,5	
	0,635	0,005	0,00084	0,416	4,92428	1,61909	52,83	83,2	83,3	$\beta = 17,857$
Ethanol 75 cm ³ Ethyleneglycol .. 25 cm ³	12,7	0,1	0,062	3,8	2,79239	0,57978	482,6	38	36,875	$1/n = 0,50628$
	6,35	0,05	0,026	2,4	2,41497	0,38021	304,8	48	47,15	
	2,54	0,02	0,00705	1,295	3,84819	0,11227	164,46	64,75	64,25	$\log \beta = 1,49241$
	1,27	0,01	0,00248	0,752	3,39445	1,87622	95,50	75,2	75,2	
	0,635	0,005	0,0008	0,42	4,90309	1,62325	53,34	84	84,65	$\beta = 15,574$
Ethanol 25 cm ³ Glycérol 75 cm ³	12,7	0,1	0,065	5,35	2,66745	0,72885	679,45	53,5		$1/n = 0,61368$
	6,35	0,05	0,0188	3,12	2,27416	0,49415	396,24	62,4		
	2,54	0,02	0,0052	1,48	3,74600	0,17026	187,96	74	72,5	$\log \beta = 1,55535$
	1,27	0,01	0,002	0,8	3,30103	1,90309	101,6	80	79,65	
	0,635	0,005	0,00075	0,425	4,87506	1,62839	53,97	85	85,25	$\beta = 35,92$

Ethanol Glycérol	12,7	0,1	0,0532	4,68	2,72591	0,67025	594,36	46,8	1/n=0,55593
	6,35	0,05	0,0245	2,85	2,33244	0,45484	361,95	57	
	2,54	0,02	0,0058	1,42	3,76343	0,45229	480,34	71	log β=1,37984
	1,27	0,01	0,00223	0,777	3,34830	1,89042	98,67	77,7	
	0,635	0,005	0,00072	0,428	4,85733	1,63144	54,35	85,6	β=23,98
Ethanol Glycérol	12,7	0,1	0,0598	4,02	2,77670	0,60423	510,54	40,2	1/n=0,50682
	6,35	0,05	0,0241	2,59	2,38202	0,41330	328,93	51,8	
	2,54	0,02	0,0064	1,36	3,80618	0,43354	472,72	68	log β=1,22715
	1,27	0,01	0,0024	0,76	3,38021	1,88081	96,52	76	
	0,635	0,005	0,00072	0,428	4,85733	1,63144	54,35	85,6	β=16,871
Chloroforme Benzène	12,7	0,1	0,0692	3,08	2,84011	0,48855	391,46	30,8	1/n=0,30135
	6,35	0,05	0,027	2,30	2,43436	0,36173	292,10	46	
	2,54	0,02	0,0055	1,45	3,74036	0,46137	484,15	72,5	log β=0,83778
	1,27	0,01	0,00113	0,887	3,05308	1,94792	112,65	88,7	
	0,635	0,005	0,00015	0,485	4,17609	1,68574	61,60	97	β=6,883
Chloroforme Benzène	12,7	0,1	0,0654	3,46	2,81558	0,53908	439,42	34,6	1/n=0,31933
	6,35	0,05	0,0255	2,45	2,40854	0,38917	311,15	49	
	2,54	0,02	0,005	1,50	3,69897	0,47609	190,5	75	log β=0,91489
	1,27	0,01	0,00098	0,902	4,99123	1,95521	114,55	90,2	
	0,635	0,005	0,00014	0,486	4,14613	1,68664	61,72	97,2	β=8,164
Chloroforme Benzène	12,7	0,1	0,0628	3,72	2,79796	0,57054	472,44	37,2	1/n=0,32898
	6,35	0,05	0,024	2,60	2,38021	0,41497	330,20	52	
	2,54	0,02	0,00448	1,552	3,65128	0,49089	197,10	77,6	log β=0,96171
	1,27	0,01	0,00088	0,912	4,94448	1,95999	115,82	91,2	
	0,635	0,005	0,00013	0,487	4,11394	1,68753	61,85	97,4	β=9,156
Ethanol Éthylène glycol Glycérol	12,7	0,1	0,0557	4,43	2,74586	0,64640	562,61	44,3	1/n=0,53743
	6,35	0,05	0,0232	2,68	2,36549	0,42813	340,36	53,6	
	2,54	0,02	0,0061	1,39	3,78533	0,44301	476,53	69,5	log β=1,32019
	1,27	0,01	0,0022	0,78	3,34242	1,89209	99,06	78	
	0,635	0,005	0,00072	0,428	4,85733	1,63144	54,36	85,6	β=20,902

(1) Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

TABLEAU V.

Solvants Mélanges en volumes	Concen- trations initiales en gr. litre	Concen- trations initiales en molé- cules- gr./litre	C. Concen- trations finales en molé- cules- gr. litre	a. Milli- mole- cules d'iode fixées par gr. de charbon	log. C (1)	log a (1)	mgr. d'iode fixés par gr. de charbon	F. Pourcentages d'adsorption		Constantes 1, n et β
								Trouvés	Calculés	
Ethanol 1 cm ³ Chloroforme ... 99 cm ³	12,7	0,1	0,0605	3,95	2,78176	0,59660	501,65	39,5	40,13	1/n = 0,35371
	6,35	0,05	0,0228	2,72	2,35793	0,43457	345,44	54,4	52,71	
	2,54	0,02	0,0045	1,55	3,65321	0,19033	196,85	77,5	79,59	log β = 1,02308
	1,27	0,01	0,000955	0,9045	3,98000	1,95641	114,87	90,45	91,84	
	0,635	0,005	0,00016	0,484	4,20442	1,68485	61,46	96,8	97,68	β = 10,545
Ethanol 2 cm ³ Chloroforme ... 98 cm ³	12,7	0,1	0,063	3,7	2,79934	0,56820	469,9	37	40,07	1/n = 0,34973
	6,35	0,05	0,025	2,5	2,39794	0,39794	317,5	50	52,62	
	2,54	0,02	0,00427	1,573	3,63043	0,19673	199,77	78,65	79,43	log β = 0,99069
	1,27	0,01	0,00105	0,895	3,02119	1,95182	113,66	89,5	91,68	
	0,635	0,005	0,000185	0,4815	4,26717	1,68260	61,45	96,3	97,56	β = 9,788
Ethanol 5 cm ³ Chloroforme ... 95 cm ³	12,7	0,1	0,063	3,7	2,79934	0,56820	469,9	37	39,88	1/n = 0,36814
	6,35	0,05	0,0235	2,65	2,37107	0,42325	336,55	53	52,36	
	2,54	0,02	0,00465	1,535	3,66745	0,18611	194,94	76,75	78,96	log β = 1,02231
	1,27	0,01	0,00118	0,882	3,07188	1,94547	112,01	88,2	91,20	
	0,635	0,005	0,00024	0,476	4,38021	1,67761	60,45	95,2	97,21	β = 10,527
Ethanol 10 cm ³ Chloroforme ... 90 cm ³	12,7	0,1	0,064	3,6	2,80618	0,55630	457,2	36	39,53	1/n = 0,37403
	6,35	0,05	0,0255	2,45	2,40654	0,38917	311,45	49	51,92	
	2,54	0,02	0,0051	1,49	3,70757	0,17319	189,23	74,5	78,18	log β = 1,00636
	1,27	0,01	0,00135	0,865	3,43033	1,93702	109,85	86,5	90,39	
	0,635	0,005	0,00028	0,472	4,44716	1,67394	59,94	94,4	96,62	β = 10,148

Ethanol		50 cm ³	12,7	0,1	0,065	3,5	2,81294	0,54407	444,5	35	36,85	1/n = 0,42112
			6,35	0,05	0,0264	2,36	2,42160	0,32291	299,72	47,2	48,1	
Chloroforme		50 cm ³	2,54	0,02	0,0068	1,32	3,83251	0,42057	167,61	66	71,875	log β = 1,03686
			1,27	0,01	0,00212	0,788	3,32634	1,89653	100,07	78,8	83,95	
			0,635	0,005	0,0005	0,45	4,69897	1,65321	57,45	90	91,9	β = 10,884
Ethanol		1 cm ³	12,7	0,1	0,07	3	2,84510	0,47712	381	30	28,85	1/n = 0,31582
			6,35	0,05	0,028	2,2	2,44716	0,34242	279,4	44	43,04	
Benzène		99 cm ³	2,54	0,02	0,0063	1,37	3,79934	0,13672	173,99	68,5	69,84	log β = 0,83623
			1,27	0,01	0,00142	0,858	3,15229	1,93349	108,96	85,8	86,99	
			0,635	0,005	0,00021	0,479	4,32222	1,68034	60,83	95,8	96,49	β = 6,8585
Ethanol		2 cm ³	12,7	0,1	0,0705	2,95	2,84819	0,46982	374,65	29,5	28,90	1/n = 0,32099
			6,35	0,05	0,0285	2,15	2,45484	0,33244	273,05	43	43,02	
Benzène		98 cm ³	2,54	0,02	0,0064	1,36	3,80618	0,43354	172,72	68	69,68	log β = 0,83679
			1,27	0,01	0,00148	0,852	3,17026	1,93044	108,20	85,2	86,88	
			0,635	0,005	0,00024	0,476	4,38021	1,67761	60,45	95,2	96,39	β = 6,8673
Ethanol		5 cm ³	12,7	0,1	0,0705	2,95	2,84819	0,46982	374,65	29,5	29,03	1/n = 0,32892
			6,35	0,05	0,0285	2,15	2,45484	0,33244	273,05	43	43,05	
Benzène		95 cm ³	2,54	0,02	0,00652	1,348	3,81427	0,12969	171,19	67,4	69,60	log β = 0,84610
			1,27	0,01	0,0016	0,84	3,20412	1,92428	106,68	84	86,54	
			0,635	0,005	0,00027	0,473	4,43136	1,67486	60,07	94,6	96,07	β = 7,016
Ethanol		10 cm ³	12,7	0,1	0,069	3,1	2,83885	0,49136	393,7	31	29,3	1/n = 0,35593
			6,35	0,05	0,028	2,2	2,44716	0,34242	279,4	44	43,1	
Benzène		90 cm ³	2,54	0,02	0,0067	1,33	3,82607	0,42385	168,91	66,5	69,31	log β = 0,89853
			1,27	0,01	0,00175	0,825	3,24304	1,91645	104,77	82,5	85,98	
			0,635	0,005	0,00035	0,465	4,54407	1,66745	59,05	93	95,54	β = 7,9161
Ethanol		50 cm ³	12,7	0,1	0,0675	3,25	2,82930	0,51188	412,75	32,5	31,15	1/n = 0,43314
			6,35	0,05	0,0275	2,25	2,43933	0,35218	285,75	45	43,50	
Benzène		50 cm ³	2,54	0,02	0,007	1,3	3,84510	0,41394	165,1	65	68,95	log β = 1,03121
			1,27	0,01	0,0022	0,78	3,34242	1,89209	99,06	78	81,50	
			0,635	0,005	0,00065	0,435	4,81291	1,63849	55,24	87	91,30	β = 10,747

(1) Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

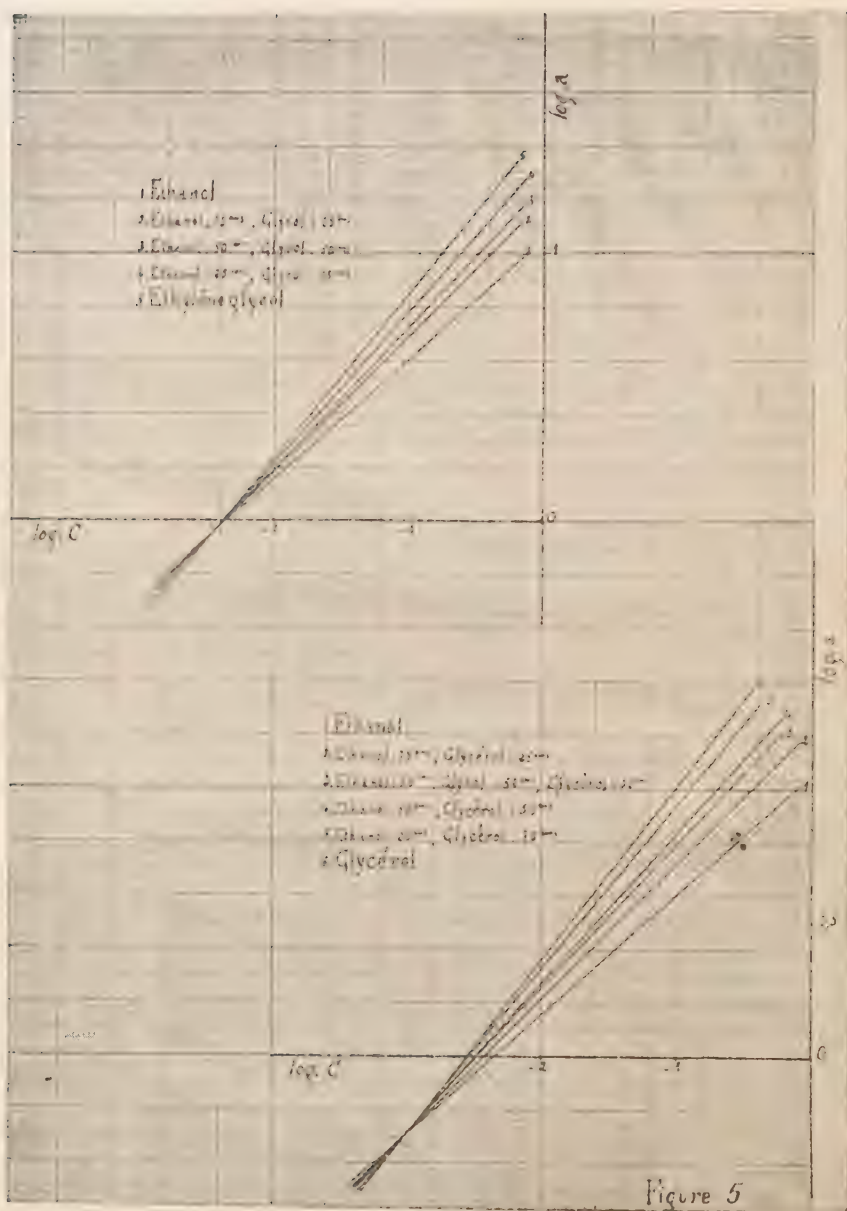


Fig. 5. — Isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode au sein
des mélanges (Ethanol-éthylèneglycol.
(Ethanol-glycérol.

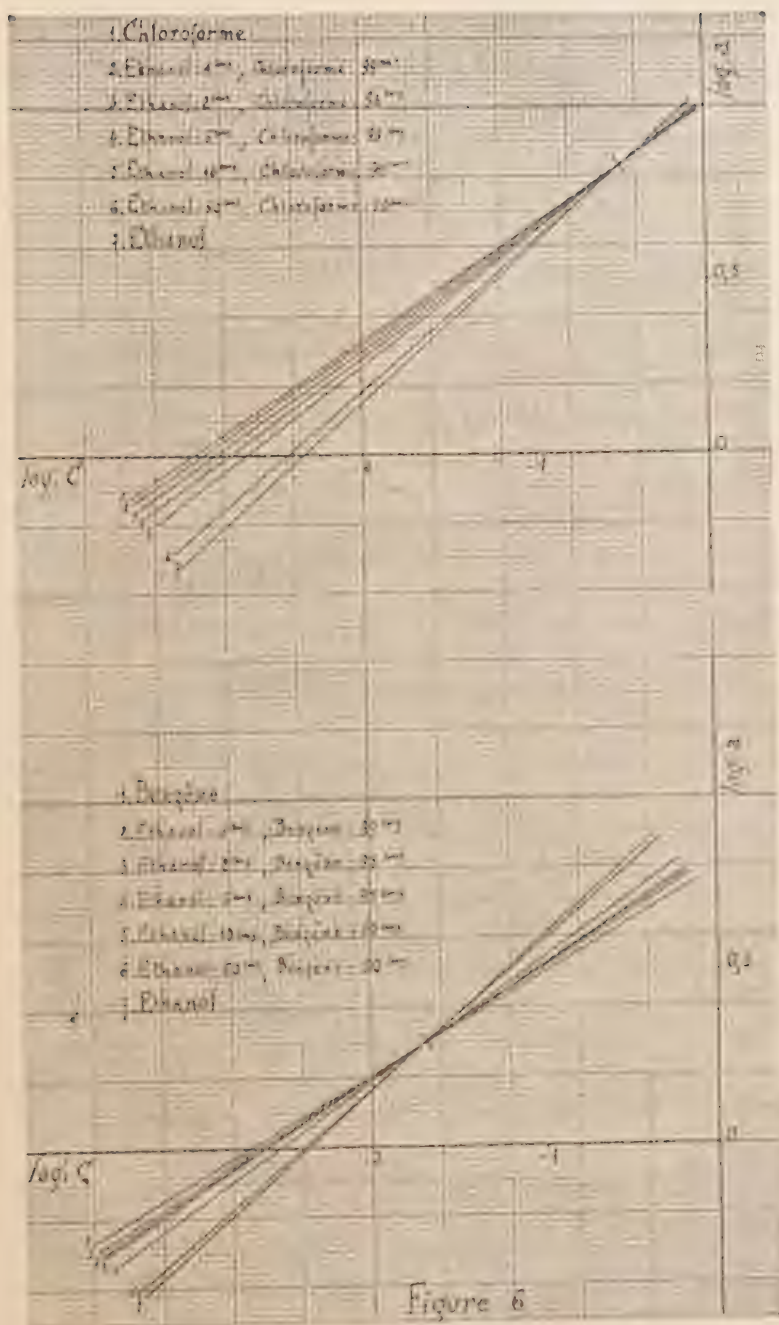


FIG. 6. — Isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode
 au sein des mélanges } Ethanol-chloroforme.
 } Ethanol-benzène.

les solvants envisagés, différences qui se manifestent, comme on sait, par des colorations variables des solutions (voir chapitre IV). La présence d'une petite proportion de solution alcoolique (1 %) a déjà une grosse influence sur l'adsorbabilité de l'iode.

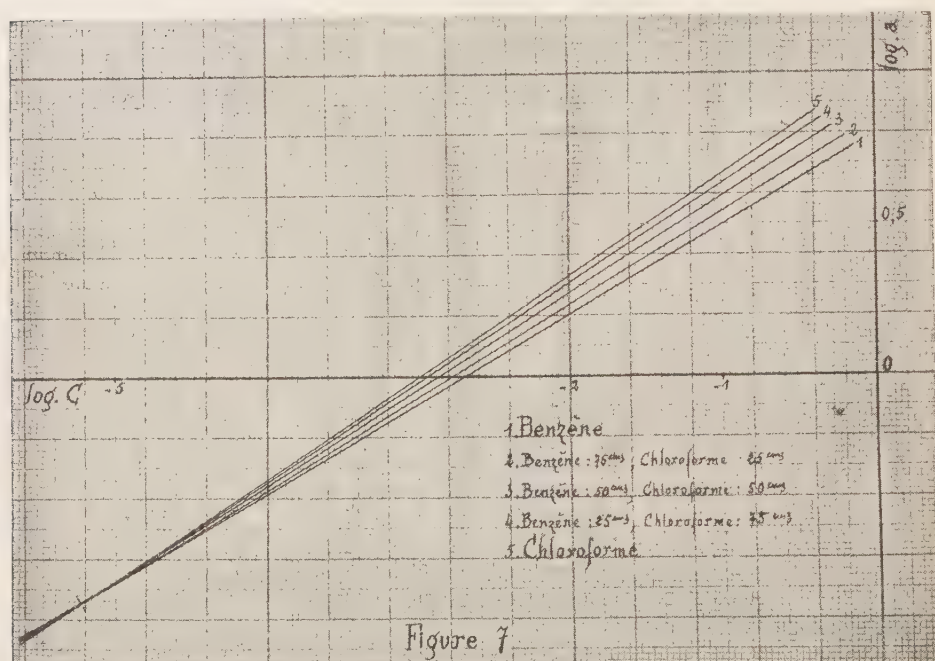


FIG. 7. — Isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode au sein des mélanges chloroforme-benzène.

Un fait pratique découle de ceci : connaissant la valeur de l'adsorption pour deux solvants polaires, on peut calculer ou évaluer graphiquement l'adsorption relative à un mélange en proportions quelconques de ces solvants ; de même pour les mélanges de deux solvants non polaires. Cette règle ne joue

pas dans le cas des mélanges de deux solvants différent de ce point de vue.

Si ces résultats sont conformes à ceux de TRIVIDIC dans le cas des mélanges de deux alcools ou de deux carbures halogénés ils ne le sont plus dans le cas des mélanges d'une solution alcoolique avec une solution chloroformique ou benzénique, cet auteur constatant dans tous les cas une régularité du phénomène (en particulier dans le cas alcool-toluène).

Ceci nous amène à dire qu'on ne peut, *a priori*, déterminer quelle sera la relation entre les quantités adsorbées de corps dissous et la composition des mélanges de solvants, les courbes obtenues étant spéciales pour chaque cas envisagé (leur allure peut même varier en fonction de la dilution, comme c'est le cas pour les mélanges éthanol-benzène).

Ces quelques considérations nous permettent simplement de dire que le phénomène de l'adsorption dépend en grande partie de la phase liquide, mais qu'il est très difficile de discriminer l'influence d'un seul facteur sur ce phénomène qui est vraisemblablement le résultat de l'action d'un enchevêtrement de plusieurs facteurs qui jouent des rôles plus ou moins prépondérants dans chaque cas particulier.

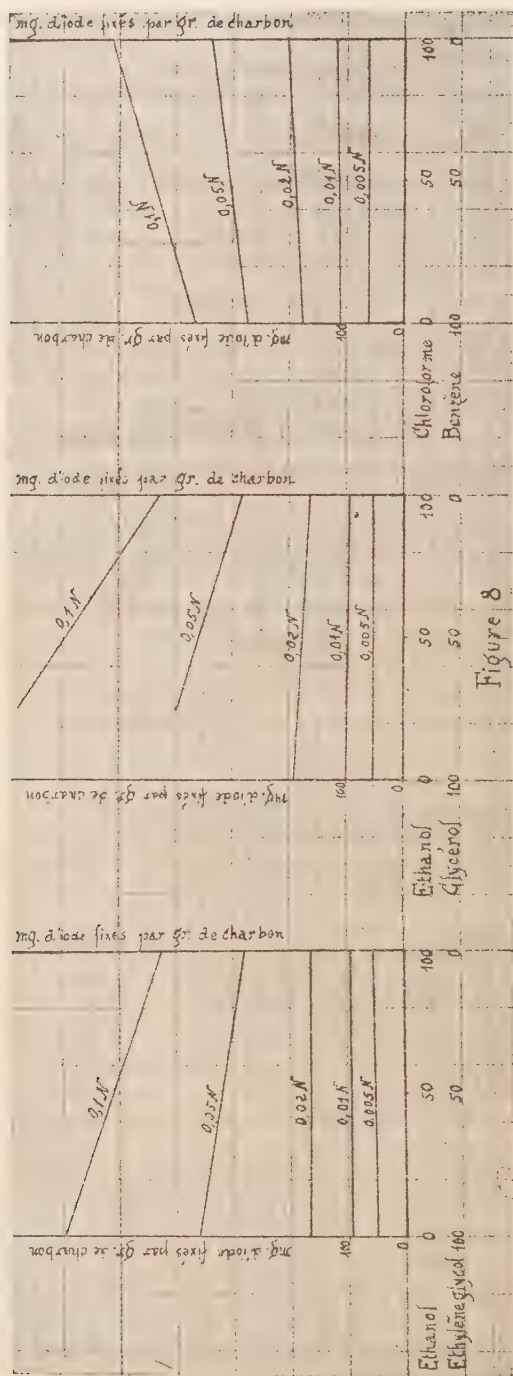


Fig. 8. — Relations entre les adsorptions de l'iode et la composition des mélanges

Ethanol-éthylène-glycol

Ethanol-glycérol

Chloroforme-benzène.

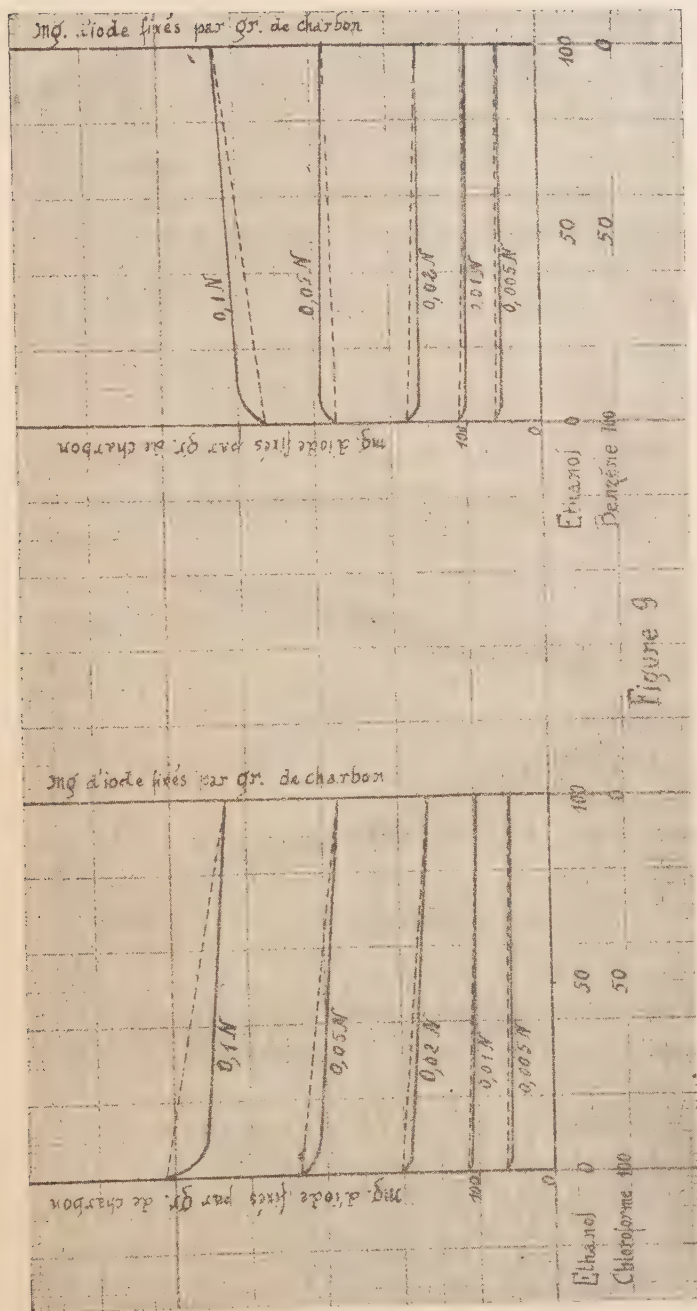


Fig. 9. — Relations entre les adsorptions de l'iode et la composition des mélanges

Ethanol-chloroforme

Ethanol-benzène.

CHAPITRE IV

Influence, sur l'adsorption, de la solubilité de l'iode et de la coloration des solutions.

Dans le chapitre précédent, nous avons souligné l'importance du rôle joué par le solvant dans les phénomènes d'adsorption.

Il est intéressant de voir en outre comment la solubilité de l'iode, dans les divers solvants précédemment mentionnés, influe sur son adsorbabilité dans les mêmes milieux.

Les solubilités de l'iode données dans les travaux antérieurs présentent souvent des différences assez nettes selon les auteurs (1).

De plus, pour divers solvants purs ou mélanges de solvants, les déterminations n'ont pas encore été faites, à notre connaissance.

Nous avons donc été amenés à reprendre la mesure des solubilités de l'iode dans les cas déjà

(1) On trouve un excellent résumé des différentes déterminations dans A. SEIDELL, *Solubilities of inorganic and organic Compounds*. D. Van Nostrand Company. New-York, 1919, avec son supplément de 1928.

connus et à compléter les données sur ce sujet en fixant la solubilité dans les liquides suivants : éthylèneglycol, monochlorobenzène, monobromobenzène et tous les mélanges cités au chapitre III.

Détermination de la solubilité de l'iode dans divers solvants.

Voici notre mode opératoire : dans un flacon bien sec, de 150 cm³, bouché à l'émeri, on introduit un excès d'iode finement pulvérisé et desséché (environ deux fois plus qu'il n'en faut pour la saturation) puis 80 cm³ de solvant à essayer. On soumet à l'agitation continue dans un thermostat à eau (thermorégulateur sensible au 1/5 de degré) réglé à 19° (1). Après une agitation de deux à trois heures, on laisse reposer le flacon dans la position verticale, pendant 30 minutes environ, avant de faire la prise d'essai (ceci pour être sûr que l'iode non dissous s'est déposé). La prise d'essai étant faite, on agite à nouveau pendant encore une heure avant de faire une nouvelle prise. Si l'équilibre est atteint, les deux valeurs trouvées pour la solubilité doivent être sensiblement les mêmes, sinon on agiterait à nouveau, puis ferait une troisième prise.

Dans la plupart des cas, ces durées d'agitation ont été suffisantes, sauf pour glycérol et éthylèneglycol

(1) Nous avons choisi cette température parce que nos expériences sur l'adsorption ont toutes été faites, comme nous l'avons dit, aux environs de 18-19°.

(liquides visqueux) pour lesquels il nous a fallu agiter 18 et 8 heures.

Pour prélever les échantillons de solution, nous nous sommes servis d'une petite ampoule à décantation (de 30 cm³) à robinet et bouchon soigneusement dégraissés, et tarée. On ouvre le flacon et on introduit rapidement la tubulure de l'ampoule dans la solution, puis on aspire doucement 10 à 15 cm³ de liqueur ; on ferme alors le robinet et bouche l'ampoule, puis on nettoie avec grand soin l'intérieur de la tubulure et enfin on repèse l'ampoule. Par différence on obtient le poids de solution mis en œuvre (1). Il reste à doser l'iode contenu dans cette prise d'essai ; pour cela, le robinet de l'ampoule est ouvert au-dessus d'un récipient contenant un excès connu d'hyposulfite titré (dans le cas des liquides non miscibles à l'eau on ajoute de l'alcool, en quantité suffisante, pour homogénéiser le mélange) ; l'ampoule est rincée convenablement, ainsi que son robinet et son bouchon.

On évalue alors l'excès d'hyposulfite par titrage à l'aide d'une solution d'iode 0,1 N ; de la quantité versée on déduit le poids d'iode cherché. Ce poids retranché de celui de la prise d'essai donne le poids de solvant nécessaire à la dissolution. On rapporte à 100 gr. ou à 100 cm³ de solvant par le calcul.

(1) Ce mode de prélèvement présente l'avantage de supprimer le transvasement, toujours cause d'erreurs plus ou moins importantes.

RÉSULTATS.

Le tableau VI résume nos déterminations : les solubilités S y sont exprimées en grammes d'iode dissous, à 19° , par 100 gr. de solvant, étant bien entendu que l'iode n'avait aucune action chimique sur ces liquides, dans nos conditions opératoires.

On remarquera que, pour les mélanges, les solubilités calculées d'après la règle des mélanges sont, dans l'ensemble, toujours légèrement supérieures à celles trouvées. Nous donnons également les quantités d'iode dissoutes par 100 cm^3 de chacun des solvants (ces valeurs s'obtiennent simplement en multipliant les solubilités S , par les densités respectives des solvants ; il n'est pas tenu compte de la légère contraction qui accompagne les mélanges, aussi les valeurs données sont-elles légèrement inférieures aux valeurs réelles).

Couleur des solutions.

On trouvera également dans le tableau VI les différentes colorations des solutions obtenues. On sait, en effet, que l'iode communique à ses divers solvants des colorations dont les teintes peuvent être ramenées à deux fondamentales (1) correspondant à des états moléculaires différents de l'halogène :

1^o *brune* : composés oxygénés, sulfurés, nitrés, etc... ;

(1) A. LACHMAN, *Journ. am. Chem. Soc.* (1903), 25, 50.

2^o *violette* : hydrocarbures et dérivés halogénés, sulfure de carbone, etc... auxquels nous ajouterons le *nitrobenzène*.

Pour certains auteurs, ces colorations seraient dues à une différence de polymérisation moléculaire de l'iode (I^4 dans les solutions brunes, I^2 dans les solutions violettes). On admet, plus généralement, que les solutions brunes contiennent une « association moléculaire » I^2 + molécules de solvant, les autres contenant des molécules d'iode simple (1). Quoi qu'il en soit une petite proportion de solution d'iode dans l'éthanol, par exemple (brune), ajoutée à une solution violette (chloroforme, benzène) suffit pour modifier profondément la coloration ; 10 % donne une coloration aussi brune que celle obtenue avec l'éthanol pur, ce qui prouve la prédominance, à ce point de vue, du solvant alcoolique sur le benzène ou le chloroforme.

Ce fait est à rapprocher des observations rapportées dans l'étude de l'adsorption de l'iode au sein des mélanges éthanol-chloroforme et éthanol-benzène où nous avons constaté également une prépondérance du solvant alcoolique.

COMMENTAIRES.

En comparant les solubilités S de l'iode dans les différents solvants aux pourcentages d'adsorption

(1) M. CHATELET, *Ann. Chim.* (1934), 11^e série, 2, 8 ; A. CHRÉTIEN et P. LAURENT, *Bull. Soc. Chim.* (1935), 2, 945.

TABLEAU VI.

Nature des Solvants	d_{4}^{19}	S. Solubilités exprimées en gr. d'iode dissous par 100 gr. de solvant, à 19°		gr. d'iode dissous par 100 cm ³ de solvant, à 19°	Colorations des solutions	F. relatifs aux solutions 0,1 N
Méthanol	0,792	19,30		14,28	brune	39,8
Ethanol	0,789	23,52		18,56	id.	33,5
Propanol-2	0,788	28,43		22,40	id.	39
Ethylèneglycol	1,11	5		5,55	id.	47
Glycérol	1,26	0,91		1,15	id.	>47
Chloroforme	1,489	2,47		3,68	violette	40,2
Bromoforme	2,89	6,02		17,40	id.	30
Benzène	0,879	14,06		12,36	id.	28,8
Monochlorobenzène	1,106	6,45		7,13	id.	27,9
Monobromobenzène	1,492	8,16		12,17	id.	26,7
Alcool à 95°	0,804	15,98		12,85	brune	40,8
		Trou- vées	Calcu- lées			
Mélanges Ethanol-éthylèneglyc.						
25 cm ³ 75 cm ³	1,032	8,54	8,54	8,80	brune	43
50 cm ³ 50 cm ³	0,956	12,29	12,69	11,68	id.	40
75 cm ³ 25 cm ³	0,871	17,42	17,60	15,16	id.	38
Mélanges Ethanol-glycérol :						
25 cm ³ 75 cm ³	1,142	4,56	4,81	5,21	brune	53,5
50 cm ³ 50 cm ³	1,024	8,85	9,61	9,06	id.	46,8
75 cm ³ 25 cm ³	0,907	15,12	15,67	13,71	id.	40,2
Mélanges Ethanol-chloroforme :						
1 cm ³ 99 cm ³	1,482	2,54	2,58	3,76	violet-rouge	39,5
2 cm ³ 98 cm ³	1,475	2,59	2,69	3,82	id.	37
5 cm ³ 95 cm ³	1,454	3,02	3,04	4,39	brun-rouge	37
10 cm ³ 90 cm ³	1,419	3,62	3,64	5,14	brune	36
50 cm ³ 50 cm ³	1,139	9,52	9,76	10,84	id.	35
Mélanges Ethanol-benzène :						
1 cm ³ 99 cm ³	0,878	13,91	14,14	12,21	rouge-viol.	30
2 cm ³ 98 cm ³	0,877	14,23	14,23	12,48	id.	29,5
5 cm ³ 95 cm ³	0,874	14,30	14,49	12,50	brun-rouge	29,5
10 cm ³ 90 cm ³	0,87	14,72	14,92	12,80	brune	31
50 cm ³ 50 cm ³	0,834	18,06	18,53	15,06	id.	32,5
Mélanges Chloroforme-benzène :						
25 cm ³ 75 cm ³	1,031	9,82	9,88	10,12	violette	30,8
50 cm ³ 50 cm ³	1,184	6,38	6,77	7,55	id.	34,6
75 cm ³ 25 cm ³	1,336	4,61	4,78	6,16	id.	37,2
Mélanges Ethanol-glycol-glycer. :						
50 cm ³ 50 cm ³ 50 cm ³	1,053	7,56	7,99	7,96	brune	44,3

F correspondants (pour les solutions 0,1 N par exemple), on remarque que l'influence de la solubilité de l'iode sur son adsorbabilité, par le charbon, est certaine, contrairement à l'assertion de DAVIS (voir p. 16). *En règle générale plus S est grand, plus F est réduit.*

La relation n'apparaît pas si nous considérons les différents solvants sans tenir compte de leur constitution chimique, pas plus que si nous comparons entre eux les différents solvants donnant soit des solutions brunes, soit des solutions violettes. Ainsi on constate, par exemple, pour bromoforme et éthylèneglycol ou pour benzène et alcool à 95° des S du même ordre de grandeur et des F totalement différents. De même S benzène > S bromobenzène et cependant F benzène > F bromobenzène. En dépit d'une grande solubilité, l'adsorption est très forte pour les trois monoalcools comparativement à ce qui se passe pour le chloroforme par exemple. Mais, si nous tenons compte en même temps de la formule chimique du solvant, nous verrons que, dans la série des alcools, cette règle est valable, de même que pour les méthanes trihalogénés et les dérivés halogénés du benzène.

Ces faits renforcent donc notre manière de voir du chapitre précédent : il est pratiquement impossible de discriminer l'influence d'un seul facteur sur le phénomène de l'adsorption.

La règle mentionnée ci-dessus est surtout très nette pour les différents couples de mélanges de

solvants (il est vrai que, dans ce cas, on peut admettre que la constitution chimique du solvant n'a que peu d'influence), mais il ne nous a pas été possible de la mettre sous forme d'une expression simple, comme HERZ et LORENZ (*loc. cit.*) l'ont fait dans le cas des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone. On peut conclure, sans plus, qu'il y a concurrence entre la « force de solubilité » et la « force d'adsorption ».

Toutefois ces déterminations n'auront pas été vaines, car elles nous conduisent au résultat positif suivant: nous avons vu que l'adsorption varie linéairement en fonction de la composition des mélanges de deux solutions organiques brunes ou de deux solutions violettes, c'est-à-dire que les courbes représentatives du phénomène sont des droites, mais qu'il n'en est plus de même si on prend un couple formé d'une solution brune et d'une solution violette. Nous avons supposé que ce fait était en relation avec la différence d'état de l'iode dans ces solutions. L'étude de la solubilité de l'iode vient renforcer cette opinion. En effet, si nous construisons les courbes des solubilités de l'iode (dans 100 cm³ des mélanges) en fonction de la composition centésimale des mélanges binaires envisagés, on voit que l'on obtient des droites dans tous les cas (fig. 10). Les *irrégularités* constatées dans l'adsorption de l'iode dans les mélanges solution brune-solution violette ne sont donc pas attribuables à la solubilité de l'iode qui varie *régulièrement* en fonction de la composition des mé-

langes. Elles sont dues vraisemblablement aux différences d'état de l'iode, ce qui prouve ainsi, d'une nouvelle manière, l'existence de ces différents états et nous pourrions conclure que *l'adsorbabilité de l'iode sous son état « brun » prédomine sur son adsorbabilité sous son état « violet »*.

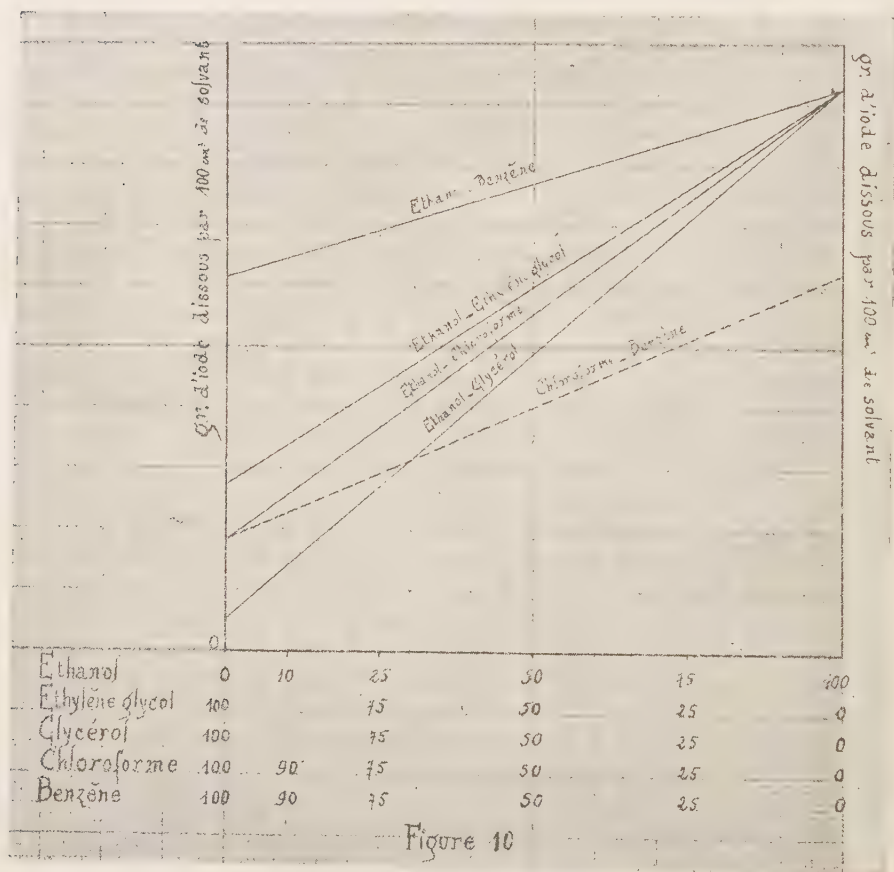


FIG. 10. — Relations entre les solubilités de l'iode et la composition centésimale des mélanges de solvants.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

Préparation des adsorbats d'iode.

En faisant varier les concentrations initiales des solutions et les temps de contact, nous avons vu que l'on peut préparer des adsorbats à teneur variable en halogène (1 gr. de charbon sec fixe, en effet, de 50 à 600 mgr. d'iode, selon les cas).

Les différents adsorbats dont il sera question dans cette deuxième partie de notre travail ont tous été obtenus à partir d'une solution 0,1 N d'iode, dans l'alcool à 95° (1) ; nous avons donc fait varier, non plus les concentrations, comme précédemment, mais les doses d'adsorbant mises en jeu. Le charbon a été utilisé sec sous les deux granulations signalées plus haut, savoir :

une poudre (tamis 52/60) que nous désignerons par P ;

(1) Nous avons utilisé un solvant d'usage courant et une solution relativement concentrée d'iode, pour limiter autant que possible les quantités de solvant à employer.

un granulé (tamis 3/6) que nous désignerons par G.

Nous avons, en outre, fait usage d'un « granulé sucré » G S renfermant 10 cgr. de saccharose par gramme et obtenu comme décrit ci-dessous.

Préparation du granulé sucré GS.

L'étude systématique de l'adsorption du saccharose, en solution aqueuse, par notre charbon granulé G nous a conduits à adopter le mode opératoire suivant :

On agite, pendant une heure, à 18-19°, une solution de sucre à 20 % avec du charbon G, dans les proportions suivantes :

25 cm³ de solution.

2 gr. 50 de charbon G.

Après filtration sur papier, on dose le saccharose resté en solution par évaporation au bain-marie bouillant de 20 cm³ de filtrat et pesée du résidu d'évaporation après dessication à l'étuve à 98-100°, jusqu'à poids constant. Par différence, on obtient la quantité de sucre fixée. On trouve ainsi que 250 gr. de charbon adsorbent 28 gr. 35 de saccharose; il s'ensuit que 1 gr. de « granulé sucré » contient 102 mgr. de saccharose. (Nous avons vérifié bien entendu que le charbon ne cède pas à l'eau de substances fixes en quantité appréciable.) Ce granulé est mis à sécher à l'étuve à 98-100°, jusqu'à poids constant et conservé en flacons soigneusement bouchés.

**Adsorption de l'iode, en solution 0,1 N
dans l'alcool à 95°, par des quantités variables
des trois adsorbants P, G et G S.**

Pour préparer nos différents adsorbats, il nous a fallu mesurer les quantités d'iode fixées, dans des conditions déterminées, par les trois échantillons d'adsorbants ci-dessus mentionnés.

Pour ce faire, nous avons suivi le mode opératoire décrit pages 27 et suivantes, en employant constamment 25 cm³ de solution, mais des quantités variables d'adsorbants (de 0 gr. 25 à 10 gr.) et en limitant les durées d'agitation à une heure. Nous rassemblons dans le tableau VII les chiffres obtenus. Les graphiques de la figure 11 donnent les quantités (en milligrammes) d'iode fixées par gramme de charbon en fonction des quantités d'adsorbants mises en œuvre.

TABLEAU VII.

gr. d'adsorbants utilisés en présence de 25 cm ³ 1 0,1 N	mgr d'iode fixés par gr. de charbon sec		
	P	G	GS
0,25	518,16	244,14	139,7
0,50	398,78	209,55	120,65
1	271,46	168,27	106,36
2	147,64	119,38	82,55
3	100,86	87	71,97
4	77,05	67,47	62,35
5	62,47	55,44	55,37
6	52,61	47,21	47
7	45,08	41,40	41,08
8	39,51	36,94	36,80
9	35,16	33,21	33,10
10	31	30,45	30,30

Une première constatation découle de ceci : le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis de l'iode est beaucoup plus élevé sous l'état pulvérisé que sous l'état granulé (les écarts sont d'autant plus élevés que les quantités d'adsorbants mises en œuvre sont plus faibles). De plus, le fait de fixer, au préalable, du sucre sur le charbon, diminue encore sa capacité d'adsorption vis-à-vis de l'halogène (compte tenu de la proportion de saccharose).

Préparation des adsorbats.

Ces chiffres et ces graphiques vont nous permettre de déterminer quelles sont les quantités d'adsorbant à mettre en présence de 25 cm³ de solution 0,1 N d'iode dans l'alcool, pour préparer des adsorbats contenant des quantités choisies d'halogène.

Supposons que nous voulions obtenir un adsorbat contenant p mgr. d'iode par gr. ; ces p mgr. d'halogène seront fixés sur $(1000-p)$ mgr. d'adsorbant, c'est-à-dire que 1 gr. de charbon devra fixer $q = \frac{1000}{1000-p} p$ mgr. d'iode. Il suffit de se reporter au graphique relatif à l'adsorbant considéré et de prendre l'abscisse du point de la courbe dont l'ordonnée est précisément q , pour avoir la quantité d'adsorbant cherchée.

Nous avons ainsi préparé huit adsorbats : trois à partir du charbon P, contenant respectivement 10, 5 et 3 cgr. d'iode par gr. (nous les appellerons P₁₀, P₅ et P₃) ;

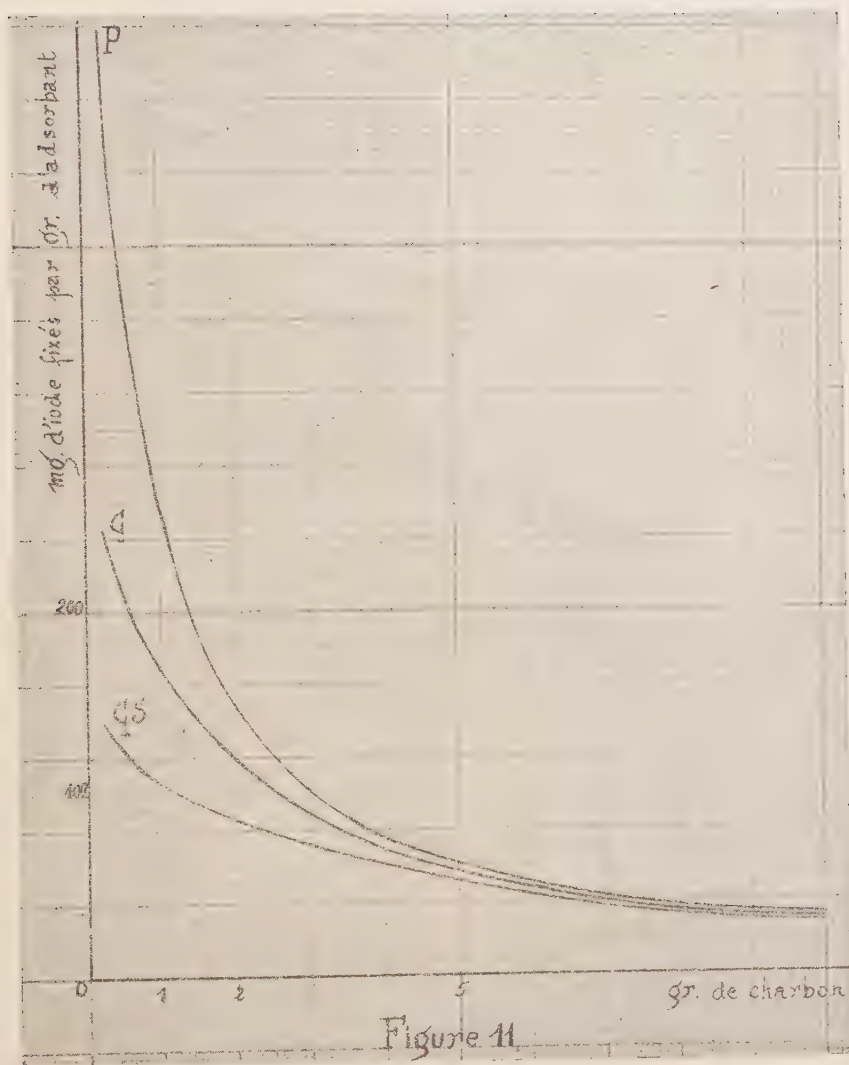


Figure 11.

FIGURE 11.

trois à partir du charbon G, contenant des doses identiques d'iode (nous les désignerons par les symboles G_{10} , G_5 , G_3) ;

enfin deux à partir du granulé sucré G S, contenant respectivement 10 et 5 cgr. d'halogène ; nous les représenterons par $G S_{10}$ et $G S_5$.

Si nous faisons $p = 100$ mgr., $q = 111$ mgr. 11.

Les abscisses des points d'ordonnée 111,11 sont respectivement pour les trois courbes P, G et G S : 2,75-2,20-0,75.

Si nous faisons $p = 50$ mgr., $q = 52,63$.

Les abscisses des points correspondant à cette ordonnée sont respectivement pour les trois courbes : 6-5,35-5.

Enfin, si $p = 30$ mgr., $q = 30,93$: à cette ordonnée correspondent les trois points d'abscisses 10-9,75 et 9,75.

En définitive, les quantités d'adsorbants à mettre en présence de 25 cm³ de solution alcoolique d'iode 0,1 N, pour préparer les adsorbats P_{10} , P_5 , P_3 , G_{10} , G_5 , G_3 , GS_{10} , et $G S_5$ sont respectivement : 2 gr. 75, 6 gr., 10 gr., 2 gr. 20, 5 gr. 35, 9 gr. 75, 0 gr. 75 et 5 gr.

Nous avons préparé environ 100 gr. de chacun de ces adsorbats en agitant pendant une heure, à 18°-19°, une quantité suffisante d'adsorbant et une quantité calculée, d'après ces données, de solution d'iode.

Le dosage de l'iode resté en solution, après sépara-

tion du solide par filtration, nous a permis de vérifier la teneur en halogène de nos adsorbats :

Voici les résultats obtenus (tableau VIII) :

TABLEAU VIII.

Adsorbats	mgr. d'iode par gr. d'adsorbat	
	d'après l'adsorption	Méthode de Damiens
P ₁₀	98,6	101,6
P ₅	49,4	50,8
P ₃	29,9	30,4
G ₁₀	102	101,8
G ₅	48,85	48,9
G ₃	30	30,6
GS ₁₀	102,3	99,2
GS ₅	51,2	50,8

Ces adsorbats ont été séchés à l'étuve à 70° pour éliminer l'alcool, puis conservés en flacons jaunes, bouchant à l'émeri et paraffinés (nous verrons ultérieurement que le séchage à l'étuve, à cette température, n'a aucune influence sur l'iode adsorbé).

Vérification de la teneur en iode des différents adsorbats.

Cette vérification a été faite par le dosage de l'iode total contenu dans les différents adsorbats. Le procédé utilisé se divise en deux temps :

1^{er} TEMPS : *Destruction du charbon.* — Le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats est celui que DAMIENS (1) a préconisé pour le dosage de traces de

(1) A. DAMIENS, *C. R.* (1920), **171**, 799 et 930 ; *Bull. Sc. Pharmacol.* (1920), **27**, 609 ; *idem.* (1921), **28**, 37, 81 et 205.

brome dans les substances biologiques. Il consiste essentiellement à minéraliser la substance par chauffage au four à moufle, sans atteindre la fusion, en présence de 5 parties de nitrate de potassium et 10 parties de carbonate de sodium anhydre.

Voici le compte rendu détaillé d'une opération : 50 cgr. d'adsorbat sont mélangés intimement au mortier avec 2 gr. 50 de NO^3K pur et 4 gr. de CO^3Na^2 anhydre pur (1). Ce mélange, placé dans un creuset de silice, est recouvert avec environ 2 gr. de CO^3Na^2 anhydre, puis porté au moufle. Après 15 à 20 minutes de chauffage, le charbon est détruit et l'iode est passé à l'état d'iodure alcalin. Après refroidissement, on reprend par l'eau et complète à un volume déterminé (soit 100 cm^3).

2^e TEMPS : *Dosage de l'iode*. — Une partie aliquote de la liqueur précédente est acidifiée légèrement par l'acide nitrique, puis additionnée d'un excès connu de solution de NO^3Ag 0,1 N. Après repos de quelques heures, on dose le nitrate d'argent non consommé, par la méthode de Charpentier-Volhard. On en déduit la quantité d'iode contenue dans la prise d'essai. Enfin, on rapporte, par le calcul, au gramme d'adsorbat (2).

Nous nous sommes assurés, au préalable, que le charbon-support ne contenait pas trace d'halogènes et, de plus, que, par chauffage au moufle dans nos

(1) Les produits utilisés ont été reconnus exempts d'halogènes.

(2) On peut également doser l'iode par toute autre méthode (cyano-argentimétrie, iodométrie, etc...).

conditions, il n'y avait pas de perte appréciable due à la volatilisation de l'iodure formé.

Les résultats de nos différents dosages sont mentionnés dans le tableau VIII en regard de ceux fournis par le calcul de l'adsorption.

CHAPITRE II

A. — Propriétés des adsorbats d'iode.

CARACTÉRISTIQUES.

Nous donnons ci-dessous la densité apparente (voir page 26, note 1) et le taux de cendres de nos huit adsorbats :

Adsorbats	Densités apparentes	Cendres %
P ₁₀	0,62	1,28
P ₅	0,60	1,24
P ₃	0,58	1,30
G ₁₀	0,56	1,31
G ₅	0,54	1,34
G ₃	0,54	1,26
GS ₁₀	0,61	1,40
GS ₅	0,59	1,41

D'une manière générale, les adsorbats sont donc un peu plus lourds que le charbon seul, à volumes égaux ; leurs taux de cendres sont légèrement inférieurs, sauf pour les adsorbats G S pour lesquels ils sont au contraire légèrement supérieurs.

Désorption de l'iode par action de quelques agents physiques.

a) *Action de la chaleur.* — Dans un petit ballon à deux tubulures latérales (fig. 12) dont l'ouverture

supérieure laisse passer un bouchon muni d'un thermomètre dont le réservoir arrive très près du fond du récipient (ou d'un couple thermo-électrique pour les hautes températures), on introduit une quantité donnée de l'adsorbat étudié, puis on chauffe le ballon soit au bain-marie, soit au bain de mercure, soit

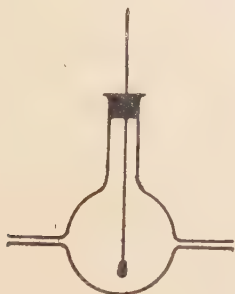


FIGURE 12.

à feu nu, en suivant les variations de température sur le thermomètre.

Par chauffage à 100° , on ne constate *aucun dégagement d'iode*, quel que soit l'adsorbat mis en jeu. Les premières vapeurs violettes apparaissent seulement à $200-210^{\circ}$ pour les adsorbats G S, à $230-240^{\circ}$ pour les adsorbats G et P. A 300° , on observe un abondant dégagement d'halogène pour tous les adsorbats.

Nous avons alors voulu déterminer quelles sont les quantités d'iode cédées par chacun de nos huit adsorbats, en fonction de la température et du temps de chauffage. Pour cela, l'une des tubulures du ballon est reliée à un tube à combustion chauffé électri-

quement, l'autre extrémité de ce tube étant jointe à un tube à potasse, puis à un barboteur contenant une solution diluée de NO^3Ag (ce dispositif est destiné à donner un courant d'air chaud, desséché et privé de produits acides ou d'halogènes). L'autre tubulure du ballon est reliée à une série de deux ou trois barboteurs de Durand contenant chacun 20-25 cm^3 de solution de IK, à 20 %. On chauffe le ballon, en même temps qu'un courant d'air chaud et sec (5 litres-heure environ), produit par aspiration au moyen d'un vase de Mariotte, lèche la surface de l'adsorbat et entraîne ainsi les vapeurs dégagées qui vont se dissoudre dans la solution d'iodure. En général, après 20 à 30 minutes de chauffe, tout dégagement d'iode a cessé. On dose alors l'iode contenu en dissolution dans les barboteurs à l'aide d'une solution d'hyposulfite titrée. De la quantité de réactif employé on déduit la quantité d'iode cédée par le poids d'adsorbat mis en expérience, à la température observée.

Nous avons constaté que, *par chauffage aux températures inférieures ou égales à 200°, pendant 30 minutes, il ne se dégage aucune trace d'iode, quel que soit l'adsorbat utilisé.*

Nous donnons, dans le tableau IX, les pourcentages d'halogène cédés par nos huit adsorbats lorsqu'on les chauffe à 300-320° et à 400-420°, pendant une demi-heure. Nous avons vérifié bien entendu que, par chauffage, dans des conditions semblables,

du charbon-support, il n'y a aucun dégagement de vapeurs susceptible de perturber les dosages.

TABLEAU IX.

Adsorbats	Pourcentages d'iode cédés par chauffage de 30 minutes, à		Rétentions	
	300-320°	400-420°	300-320°	400-420°
P ₁₀	65,1	72,3	34,9	27,7
P ₅	52,7	56,1	47,3	43,9
P ₃	38	41	62	59
G ₁₀	73,6	79	26,4	21
G ₅	54,2	58,6	45,8	41,4
G ₃	38,5	43,7	61,5	56,3
GS ₁₀	84,2	92,8	15,8	7,2
GS ₅	57,3	64	42,7	36

On peut déduire de ces données :

1° L'iode existe dans les adsorbats, tout au moins en partie, sous forme métalloïdique ou bien sous forme de combinaison dissociable par la chaleur ;

2° Le charbon fixe énergiquement l'iode, car le chauffage à 200° ne fait pas dégager l'halogène, alors que ce métalloïde est entièrement volatil dès la température du bain-marie bouillant ;

3° Jusqu'à 200°, la rétention du charbon vis-à-vis de l'iode est totale, par suite on peut dessécher à l'étuve les adsorbats d'iode sans inconvénient ;

4° Le pouvoir de rétention du charbon est plus élevé sous son état pulvérisé que sous son état granulé ; la présence de saccharose diminue encore ce pouvoir (le granulé sucré cède donc plus facilement son iode).

b) *Action de quelques solvants de l'iode.* — Nos

différents adsorbats ont été lixiviés au moyen des liquides suivants (tous excellents solvants de l'iode), employés à température ordinaire :

Solution aqueuse de IK à 15 %.

Solution aqueuse de IK à 25 %.

Alcool à 95°.

Acétone.

Sulfure de carbone.

Pour chaque manipulation nous avons opéré ainsi : 2 gr. d'adsorbat sont introduits dans une ampoule à décantation garnie d'un tampon de coton. On épuise avec des quantités convenables de solvant, en suivant les règles classiques de la lixiviation, le liquide filtré étant reçu dans un excès connu de solution d'hyposulfite 0,1 N. On arrête l'opération dès que le solvant passe incolore : 200 à 300 cm³ sont nécessaires à chaque fois. On dose alors en retour par une solution 0,1 N d'iode, employée sans indicateur de virage. De la quantité de solution d'iode versée, on déduit la dose d'halogène cédée au solvant par les 2 gr. de l'adsorbat étudié.

Le tableau X donne les pourcentages d'iode cédés, dans ces conditions, par chacun des adsorbats aux cinq solvants envisagés. Nous nous étions évidemment assurés, au préalable, que notre charbon-support ne cédait à ces solvants aucun produit susceptible de fournir des causes d'erreur.

TABLEAU X.

Adsorbats	Pourcentages d'iode cédés par lixiviation au moyen de				
	IK à 15 %	IK à 25 %	Alcool à 95°	Sulfure de carbone	Acétone
P ₁₀	0	traces	20,9	23,6	56,2
P ₅	0	0	7,6	8,9	35,9
P ₃	0	0	2,4	traces	18,6
G ₁₀	0	traces	15,4	19	62,3
G ₅	0	traces	5,2	6,8	42
G ₃	0	0	1,8	3	21,6
GS ₁₀	traces	traces	21,6	23,9	45,7
GS ₅	0	traces	7,8	9,2	24,6

On voit donc que l'iode existe dans ces huit adsorbats, au moins en partie sous la forme métalloïdique ou bien à l'état de combinaison dissociable, à froid, par chacun des solvants étudiés. Le charbon retient énergiquement l'iode adsorbé, puisque les meilleurs solvants de cet halogène ne peuvent en extraire qu'une faible partie ; les quantités cédées sont d'ailleurs d'autant plus élevées que la solubilité de l'iode est plus grande, sauf toutefois en ce qui concerne les solutions aqueuses de IK qui, pratiquement, n'entraînent que des traces d'iode ; on peut supposer que, dans ce cas, il se forme un complexe très facilement adsorbable, ce qui fait qu'il ne passerait pas à la lixiviation (1). Les adsorbats G S cèdent plus facilement leur iode à l'alcool et au sulfure de carbone que les adsorbats P et G ; on constate l'inverse dans le cas de l'acétone.

Enfin l'alcool et le sulfure de carbone enlèvent davantage d'iode aux adsorbats P qu'aux adsor-

(1) L'étude est poursuivie.

bats G, alors que l'acétone donne un résultat inverse ; ceci est dû peut-être à la différence d'adsorbabilité de ces solvants par les trois variétés d'adsorbants envisagées.

En bref, *l'action des agents physiques (chaleur, solvants) sur les adsorbats d'iode nous prouve que le charbon actif retient très énergiquement l'iode adsorbé et que cet iode y existe vraisemblablement sous son état métalloïdique*

Les expériences suivantes vont nous permettre de confirmer cette dernière opinion.

Action de certains agents chimiques sur les adsorbats d'iode.

Les essais qualitatifs que nous allons décrire montrent, en effet, que l'iode de nos adsorbats présente des réactions analytiques analogues à celles de l'iode métalloïdique vis-à-vis des réactifs courants.

Si on triture une quantité donnée de chacun des adsorbats avec des solutions de soude, de sulfite de sodium, d'arsénite de sodium, de sulfate ferreux, etc... et que l'on filtre, on peut facilement déceler, dans le filtrat, respectivement de l'iodure et de l'iodate de sodium, du sulfate, de l'arséniate de sodium, de l'iodure et du sulfate ferrique, etc... tous composés obtenus en traitant les divers réactifs mentionnés par une solution d'iode.

Ces adsorbats colorent en bleu l'empois d'amidon ; enfin, en les porphyrisant avec du mercure

métallique en présence d'alcool, il se forme de l'iodure mercurieux tout comme il s'en forme en triturant ce métal avec de l'iode métalloïdique. Si on opère en l'absence d'alcool, il se forme en majeure partie de l'iodure mercurique.

Nous donnons, dans le tableau XI, les *résultats quantitatifs* obtenus, d'une part, avec des solutions 0,1 N et N de soude caustique, à froid ou à chaud, d'autre part, avec des solutions d'hyposulfite de sodium 0,1 N et N, employées à froid. Ces réactifs ont été utilisés dans les conditions suivantes : on traite 1 gr. d'adsorbat par 20 cm³ de liqueur titrée ; on laisse en contact 15 minutes, en agitant, puis on filtre et lave avec un grand volume d'eau (environ 200 cm³) de façon à extraire la totalité des produits (1). Le filtrat et les eaux de lavage recueillis sont alors soumis aux opérations du dosage ; dans le cas de la soude nous avons dosé l'iode de l'ensemble iodure, iodate par iodurométrie ; dans le cas de l'hyposulfite nous avons évalué l'excès d'hyposulfite non transformé par l'halogène de l'adsorbat, au moyen de solutions d'iode 0,1 N et N. Auparavant, nous avons vérifié par des essais-témoins que le support ne cédaît, dans ces conditions, aucun autre produit susceptible de perturber les dosages.

Les chiffres indiquent les pourcentages d'iode

(1) Nous avons vérifié que le charbon-support traité par les mêmes réactifs, dans des conditions semblables, puis lavé avec 200 cm³ d'eau environ, ne retient pas de quantités appréciables de ces réactifs.

cédés par les différents adsorbats soumis aux traitements ci-dessus décrits. Ils montrent, une fois de plus, que l'iode est solidement fixé sur son support : il faut, en effet, un gros excès de réactif (liqueurs N) pour le faire entrer intégralement en réaction. Avec les liqueurs 0,1 N, employées cependant en quantités telles qu'elles représentent un excès de réactif, on n'arrive à extraire que les 2/3 au maximum de l'iode fixé. De plus, nous pouvons affirmer que *tout* l'iode des adsorbats réagit vis-à-vis de la soude ou de l'hyposulfite comme de l'iode métalloïdique.

En résumé, *tout l'iode des adsorbats existe sous l'état métalloïdique ; il est très énergiquement retenu par son support.*

TABLEAU XI.

Adsorbats	Pourcentages d'iode cédés par les adsorbats à			
	Na OH 0,1 N (à froid ou à chaud)	Na OH N	S ² O ₃ Na ² 0,1N (à froid)	S ² O ₃ Na ² N
P ₁₀	64,9	98,1	66,7	100,1
P ₅	62	93,2	64,3	99,8
P ₃	56,1	78,9	55	99,8
G ₁₀	58	94	58	100,2
G ₅	53,8	88,6	55,2	98
G ₃	51,2	87,1	53	98,2
GS ₁₀	49	98,9	49,4	99,7
GS ₅	34,3	96,8	36,5	99,9

B. — Stabilité des adsorbats d'iode.

Le pouvoir de rétention du charbon actif utilisé, vis-à-vis de l'iode, est donc très élevé, aussi est-il

très difficile de régénérer le support par des traitements physiques ou chimiques. Comme contre-partie les adsorbats d'iode sont très stables.

Ce fait se trouve confirmé par le résultat des essais de conservation effectués sur les huit adsorbats étudiés. Une partie de ces charbons a été exposée à l'air libre, pendant six mois, l'autre partie étant gardée en vases clos. Des dosages de l'iode, pratiqués à intervalles réguliers (toutes les semaines, puis tous les mois) à l'aide de la méthode décrite précédemment (voir page 73), nous ont montré que les teneurs en iode des adsorbats P et G ne varient pas sensiblement (1) ; celles des adsorbats G S diminuent de 10 % environ ; or, nous avons vu précisément que c'est dans ces adsorbats que l'iode est le moins solidement fixé ; de plus, il y a peut-être action du saccharose sur l'iode.

C. — Emplois possibles des adsorbats d'iode.

Le charbon est susceptible de restituer, dans certaines conditions, au moins partiellement, l'iode qu'il a adsorbé (autrement dit la combinaison adsorptive est réversible) ; il n'est donc pas impossible de l'utiliser comme vecteur de ce médicament. Les adsorbats d'iode permettraient de faire une thé-

(1) De façon à avoir des résultats comparables, les adsorbats conservés à l'air libre étaient préalablement desséchés, pour éliminer l'humidité dont ils s'étaient chargés.

rapeutique par molécule simple, ajoutée à l'action propre, non négligeable du charbon ; il serait souhaitable de pousser leur étude du point de vue pharmacologique, de voir comment ils se comportent *in vivo* : il y a tout lieu de supposer que l'iode serait libéré progressivement et lentement, notamment dans le milieu alcalin de l'intestin, ce qui permettrait de maintenir l'organisme sous l'action douce et continue du médicament.

De plus ces adsorbats sont peut-être, à doses correspondantes, moins toxiques que l'iode et mieux tolérés.

En tous cas l'extrême facilité de leur préparation (il n'est pas nécessaire de dessécher le charbon pour lui faire adsorber l'iode) et leur stabilité parfaite leur confèrent quelque intérêt.

CONCLUSIONS

1^o L'adsorption, par un charbon actif, de l'iode dissous dans les solvants organiques purs ou mélangés (mélanges binaires et ternaire) est un phénomène *rapide et limité*, parfaitement régi par la *règle de Freundlich*, dans l'intervalle des concentrations envisagées.

2^o Pour une série de liquides *ayant même fonction chimique* :

- a) il semble devoir exister une relation entre les quantités d'iode fixées par le charbon, d'une part, et les poids moléculaires et densités de ces liquides, d'autre part.
- b) il existe une relation certaine entre l'adsorbabilité de l'iode et sa solubilité : en général, plus la solubilité est grande, plus le pourcentage d'adsorption est réduit. (A l'occasion de cette étude, les *solubilités de l'iode* dans chacun des solvants et mélanges choisis ont été vérifiées ou fixées).

Il ne nous a pas été possible de traduire ces relations par des expressions simples.

3° Au sein des *liquides à fonctions alcool* et pour les concentrations 0,1 N à 0,02 N, le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis de l'iode est d'autant plus élevé que le nombre de fonctions alcool du solvant est lui-même plus élevé.

4° Les isothermes logarithmiques d'adsorption de l'iode relatives au *benzène et à ses dérivés halogénés* sont trois droites concourantes en un point qui est donc caractéristique du charbon et de la série de solvants envisagés.

5° Dans le cas des *mélanges de deux solutions brunes d'iode*, ou bien de *deux solutions violettes*, il existe une *relation linéaire* entre les quantités d'iode fixées par le charbon et la composition centésimale des mélanges de solvants dans lesquels se produit l'adsorption, de telle sorte que l'on peut, *a priori*, déterminer aisément les adsorptions pour des mélanges en proportions quelconques de ces deux solvants, connaissant les valeurs des adsorptions relatives aux solvants purs, constituants du mélange.

6° Cette règle ne joue pas dans le cas des *couples solution brune-solution violette* pour lesquels la relation est plus complexe et se représente graphiquement, non plus par une droite, mais par une courbe à allure variable selon les solvants et les concentrations en iode. Ces irrégularités ne sont pas attribuables aux différences de solubilité de l'halogène qui, *pour tous les mélanges*, varie régulièrement

en fonction de leur composition. Elles sont dues vraisemblablement aux *différences d'état de l'iode* en solution brune ou violette, ce qui prouve ainsi, d'une nouvelle manière, leur existence.

L'adsorbabilité de l'iode sous son « état brun » prédomine sur son adsorbabilité sous son « état violet » ce qui correspond au fait qu'une petite proportion de solution brune ajoutée à une solution violette fait virer celle-ci au brun, virage qui s'accompagne d'un changement de structure.

7° Le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis de l'iode est beaucoup plus élevé à l'état pulvérisé qu'à l'état granulé.

8° Huit *adsorbats d'iode* correspondant à trois types (poudre, granulé, « granulé sucré ») et contenant dix, cinq ou trois centigrammes d'halogène, par gramme ont été préparés à partir d'une solution alcoolique d'iode.

On décrit un procédé de *dosage de l'iode total* dans ces charbons.

9° L'action des agents physiques (chaleur, solvants) et des agents chimiques courants, sur ces adsorbats, montre que l'adsorpt est *très énergiquement fixé* sur son support, et vraisemblablement à *l'état d'iode métalloïdique*.

10° Ces adsorbats possèdent une *stabilité parfaite* (le « granulé sucré » cède le plus facilement son iode),

leur préparation est des plus simples, une étude pharmacologique convenable montrerait peut-être qu'il serait avantageux, dans certains cas, de les utiliser comme *vecteurs d'iode dans l'organisme*.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,

LEBEAU.

Vu : le Doyen de la Faculté,
P. GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY

ABRÉVIATIONS ET TITRES EXACTS DES PÉRIODIQUES CITÉS

Le premier nombre représente l'année, le deuxième la tomai-
son, le troisième la pagination (première page).

<i>Ann. Chim.</i>	<i>Annales de Chimie.</i>
<i>Bull. Acad. Méd.</i>	<i>Bulletin de l'Académie de Méde- cine.</i>
<i>Bull. Sc. Pharmacol.</i>	<i>Bulletin des Sciences Pharmacolo- giques.</i>
<i>Bull. Soc. Chim.</i>	<i>Bulletin de la Société Chimique de France.</i>
<i>C. R.</i>	<i>Comptes rendus de l'Académie des Sciences.</i>
<i>Journ. am. Chem. Soc.</i>	<i>Journal of the american Chemical Society.</i>
<i>Journ. Chem. Phys.</i>	<i>The Journal of Chemical Physics.</i>
<i>Journ. Chem. Soc.</i>	<i>Journal of the Chemical Society.</i>
<i>J. Chim. appl. Russe</i>	<i>Journal de Chimie appliquée Russe.</i>
<i>Journ. Chim. Phys.</i>	<i>Journal de Chimie Physique et Revue générale des Colloïdes.</i>
<i>Journ. phys. Chem.</i>	<i>Journal of physical Chemistry.</i>
<i>Koll. Zeit.</i>	<i>Kolloïd Zeitschrift.</i>
<i>Monatsch f. Chem.</i>	<i>Monatshefte für Chemie.</i>
<i>Trans. Faraday Soc.</i>	<i>Transactions of the Faraday Society.</i>
<i>U. P.</i>	<i>L'Union Pharmaceutique.</i>

<i>Verh. Deutsch. Phys. Ges...</i>	<i>Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft.</i>
<i>Zeit. anorg. allg. Chem.....</i>	<i>Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.</i>
<i>Zeit. f. Elek. Chem.</i>	<i>Zeitschrift für Elektrochemie.</i>
<i>Zeit. phys. Chem.</i>	<i>Zeitschrift für physikalische Che- mie.</i>

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
Définitions	9
Loi de Freundlich.....	11
Historique de la fixation par le charbon, de l'iode en solution dans les liquides organiques purs ou mélangés..	15

PREMIÈRE PARTIE

Adsorption de l'iode en solutions.

CHAPITRE I. — <i>Produits utilisés</i>	25
Mode opératoire suivi.....	27
CHAPITRE II. — <i>Cinétique de la fixation de l'iode au sein de solvants purs ou mélangés</i>	32
CHAPITRE III. — <i>Vérification de la règle de Freundlich.</i>	
<i>Influence sur l'adsorption de la constitution chimique et des propriétés physiques des solvants</i>	35
Adsorption de l'iode au sein :	
de quelques alcools acycliques.....	36
du chloroforme et du bromoforme.....	41
du benzène et de ses dérivés halogénés.....	44
de mélanges binaires et ternaire de solvants.....	45
CHAPITRE IV. — <i>Influence sur l'adsorption de la solubilité de l'iode et de la coloration des solutions</i>	58
Solubilité de l'iode dans divers solvants.....	59
Coloration des solutions.....	61
Commentaires.....	62

DEUXIÈME PARTIE

Adsorbats d'iode.

CHAPITRE I. — <i>Préparation</i>	67
Dosage de l'iode.....	73
CHAPITRE II. — <i>Propriétés</i>	76
Désorption de l'iode par action d'agents physiques :	
chaleur	76
solvants	79
Action des agents chimiques.....	82
Stabilité	84
Emplois possibles.....	85
CONCLUSIONS	87
AÉRÉVIATIONS ET TITRES EXACTS DES PÉRIODIQUES CITÉS....	91

1960. — Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 10-1936
